

# Chemische Aspekte elektronischer und phononischer Feinabstimmung in thermoelektrischen Materialien

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Diplomchemiker Maik Wagner-Reetz

geboren am 02.06.1983 in Cottbus

eingereicht am 24.06.2014

Die Dissertation wurde in der Zeit von 10/2009 bis 03/2014  
am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe angefertigt.





1. Gutachter: Prof. Juri Grin
2. Gutachter: Prof. Dr. Michael Ruck

Tag der Verteidigung: 30.09.2014



Für Arthur und Anna



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimentelle Details</b>	<b>5</b>
2.1. Verwendete Syntheseverfahren . . . . .	5
2.1.1. Fest-Flüssig-Reaktion . . . . .	5
2.1.2. Reduktion mit Wasserstoff . . . . .	7
2.1.3. Kristallzucht aus Gallium- und Indium-Fluss . . . . .	8
2.1.4. Spark-Plasma-Sintern zur Kompaktierung . . . . .	10
2.1.5. Gleichzeitige Darstellung und Formgebung von $\text{FeGa}_3$ in der SPS .	10
2.2. Chemische Charakterisierung . . . . .	12
2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	12
2.2.2. Metallografische Untersuchungen . . . . .	13
2.2.3. Thermische Analyse . . . . .	13
2.2.4. Chemische Analyse . . . . .	14
2.3. Physikalische Messungen . . . . .	14
2.3.1. Thermische Leitfähigkeit . . . . .	14
2.3.2. Seebeck-Koeffizient und elektrischer Widerstand . . . . .	16
2.3.3. Thermoelektrische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen . . . . .	16
2.3.4. Magnetische Suszeptibilität . . . . .	16
2.3.5. Hall-Widerstand . . . . .	16
2.4. Thermodynamische Rechnungen . . . . .	16
<b>3. Die intermetallische Verbindung <math>\text{RuIn}_3</math> und ihre Substitutionsvarianten</b>	<b>19</b>
3.1. Vorbetrachtungen . . . . .	19
3.2. Einkristallzucht von $\text{RuIn}_3$ . . . . .	24
3.2.1. Chemische Charakterisierung . . . . .	24
3.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	29
3.3. Polykristallines $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ , $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ und $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ . . . . .	30
3.3.1. Präparation und Homogenitätsbereich von $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ . . . . .	30
3.3.2. Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	39
3.3.3. Bandstrukturberechnungen für $\text{RuIn}_3$ , $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ und $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$	42
3.3.4. $\text{H}_2$ -Reduktion von $\text{RuO}_2$ in kommerziellem Ru-Pulver . . . . .	45
3.3.5. Substitutionsvarianten $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ mit gereinigtem $\text{Ru}^*$ -Pulver .	45
3.4. Polykristallines $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$ ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$	51
3.4.1. Chemische Charakterisierung . . . . .	51
3.4.2. Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	55

<b>4. Die intermetallischen Verbindungen RuGa<sub>3</sub> und RuGa<sub>2</sub></b>	<b>59</b>
4.1. Vorbetrachtungen . . . . .	59
4.2. Gefügeeinflüsse auf die Eigenschaften von RuGa <sub>3</sub> . . . . .	60
4.2.1. Chemische Charakterisierung . . . . .	60
4.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	64
4.3. Die Mischkristallreihe RuGa <sub>3-x</sub> In <sub>x</sub> und polykristallines RuGa <sub>2</sub> . . . . .	66
4.3.1. Mischkristalle RuGa <sub>3-x</sub> In <sub>x</sub> . . . . .	66
4.3.2. Polykristallines RuGa <sub>2</sub> . . . . .	68
<b>5. Die intermetallische Verbindung FeGa<sub>3</sub> und ihre Substitutionsvarianten</b>	<b>73</b>
5.1. Vorbetrachtungen . . . . .	73
5.2. Präparation von polykristallinem FeGa <sub>3</sub> und FeGa <sub>3-x</sub> E <sub>x</sub> (E = Al, In, Zn, Ge) . . . . .	74
5.2.1. Die Basisverbindung FeGa <sub>3</sub> . . . . .	74
5.2.2. Chemische Charakterisierung von FeGa <sub>3-x</sub> E <sub>x</sub> . . . . .	79
5.2.3. Thermoelektrische Eigenschaften von FeGa <sub>3-x</sub> E <sub>x</sub> . . . . .	87
5.2.4. Gleichzeitige Darstellung und Formgebung von FeGa <sub>3</sub> in der SPS . . . . .	91
5.3. Phonon-drag-Effekt in FeGa <sub>3</sub> -Einkristallen . . . . .	94
5.3.1. Chemische Charakterisierung . . . . .	94
5.3.2. Thermoelektrische Eigenschaften . . . . .	96
5.3.3. Ursachenfindung für ungewöhnlichen Seebeck-Koeffizienten . . . . .	102
<b>6. Diskussion der chemischen Aspekte</b>	<b>113</b>
<b>7. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>119</b>
<b>Literatur</b>	<b>125</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>137</b>
A.1. Abbildungen . . . . .	137
A.2. Tabellen . . . . .	142
A.3. Abkürzungsverzeichnis . . . . .	144
<b>B. Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit</b>	<b>145</b>
<b>C. Danksagung</b>	<b>149</b>
<b>D. Versicherung</b>	<b>151</b>

# 1. Einleitung

Im Jahre 1822 entdeckte Thomas Johann Seebeck auf der Suche nach der Ursache für das Erdmagnetfeld den später nach ihm benannten Seebeck-Effekt [1]. Die Konversion von thermischer in elektrische Energie und umgekehrt ist die Grundlage für das weite Forschungsgebiet der thermoelektrischen (TE) Materialien. Ihre Effizienz wird mit Hilfe des dimensionslosen Gütewertes  $ZT$  klassifiziert, welcher durch den Seebeck-Koeffizienten  $S$ , den elektrischen Widerstand  $\rho$  und die thermische Leitfähigkeit  $\kappa$  definiert ist (Gl. 1.1).

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \kappa} T \quad (1.1)$$

Die Zahl der als „vielversprechend“ eingestuften Verbindungen, welche ein  $ZT \geq 1$  aufweisen, ist groß [2]. Obwohl schon lange an diesen Verbindungen geforscht wird und TE Module kommerziell erhältlich sind, gibt es momentan keine ausgedehnte Anwendung in der Industrie oder im Alltag. Warum ist das so? Klingt doch die Nutzung überflüssig produzierter Abwärme durch TE Generatoren in Kraftfahrzeugen, Kühlschränken oder der großtechnischen Industrie gewinnbringend. Die Gründe dafür sind zahlreich. Zum Einen ist ein  $ZT \approx 1$  für eine flächendeckende Nutzung zu gering. Zur Anwendung in z.B. Kühlschränken bedarf es eines höheren  $ZT$ -Wertes ( $ZT \approx 3$ ) [3], welcher bislang für Feststoffe noch nicht experimentell nachgewiesen werden konnte. Thermische und mechanische Stabilität sind von hoher Bedeutung, weil sehr viele Zyklen bis zur Rentabilität eines Generators gefahren werden müssen [4]. Weiterhin haben die für ein TE Modul benötigten Materialien des  $p$ - und  $n$ -Typs oftmals eine unterschiedliche Effizienz im gleichen Anwendungs- und Temperaturbereich. Ein aktuelles Problem ist die Kontaktierung der im Labor entwickelten meist teuren TE aktiven Verbindungen.

Dennoch ist die Forschung auf diesem Gebiet wichtig und nutzbringend, da die Thermoelektrik wesentliche Vorteile gegenüber anderen Technologien aufweist. Temperaturgradienten sind allgegenwärtig: Sei es am Abgasstrang eines Fahrzeugs, in Kraftwerken, an der Außenhülle eines Flugzeugs bei Start und Landung oder an der Grenzfläche der menschlichen Haut zur Umgebung [5]. Die Konversion dieser ungenutzten thermischen Energie wäre ein großer Schritt zur Effizienzsteigerung vieler bestehender Prozesse. Dies

ist ein wichtiger Antrieb vieler Forschergruppen weltweit, um weiterhin mit hoher Intensität an TE Materialien zu arbeiten. So wurde z.B. kürzlich die Effizienz einiger Tellur-basierter Materialien, welche seit über 100 Jahren erforscht werden [6], auf  $ZT = 2,2$  erhöht [7]. Momentan werden TE Generatoren in Nischenanwendungen zur Energiebereitstellung für Sensoren und in Weltraumsonden eingesetzt, da sie sich nach ihrer Installation durch einen sehr geringen Wartungsaufwand über lange Zeiträume auszeichnen [8].

Die Entwicklung eines TE Generators ist ein sehr komplexes Feld aus Grundlagenforschung und anwendungsorientierten Ingenieurwissenschaften. Eine Effizienzsteigerung des gesamten Generators kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Zum Einen können vorhandene Materialien durch Nanostrukturierungen [9] oder sog. *band structure engineering* verbessert werden [10]. Andererseits kann der Modulaufbau durch bessere Kontaktierungen [11], segmentierte Schenkel [12] oder der theoretischen Simulation von Widerstandsketten und dem damit verbundenen Aufdecken von parasitären elektrischen oder thermischen Strömen verfeinert werden [13]. Aber auch die Entwicklung vollkommen neuer Materialien kann zu höheren TE Aktivitäten beitragen. Die kontrollierte Durchführung von chemischen Reaktionen spielt dabei eine wichtige Rolle bei der effizienten Präparation von bekannten Materialien. Sie ist auch von entscheidender Bedeutung bei der Entwicklung neuer Synthesestrategien und unbekannter Verbindungen, verbunden mit einer gründlichen chemischen Charakterisierung. Die Kontrolle der chemischen Zusammensetzung ist dabei die Hauptsache für das Design der Struktur-Eigenschafts-Beziehung neuer Materialien durch geeignete Substitution und Dotierung. Kenntnisse über Kristallstruktur, chemische und thermische Stabilität der Verbindung sind ebenso von Bedeutung wie das Wissen von Korrosionsverhalten.

Auf der Suche nach verbesserten TE Materialien sind die Variation der chemischen Zusammensetzung oder des Gefüges zwei mögliche Wege um eine Erhöhung der TE Aktivität zu erzielen. Aus Sicht der chemisch orientierten Grundlagenforschung wecken neue, bisher unbekannte Verbindungen das Interesse, um Beziehungen zwischen Kristallstruktur, Gefüge und TE Eigenschaften zu verstehen. Dabei können quantenchemische Berechnungen der Transporteigenschaften zur Vorhersage geeigneter Verbindungen nur bedingt eingesetzt werden, da *a priori* wichtige Kenngrößen wie Relaxationszeiten und Gitterleitfähigkeiten bekannt sein müssen [14]. Dennoch kann eine Verbindung vor der Synthese als geeignet oder ungeeignet eingestuft werden, wenn bestimmte Anforderungen erfüllt sind. Grundsätzlich sollte die Verbindung ein Halbleiter sein, dessen Ladungsträgerkonzentration (*n*- und *p*-Typ) eingestellt werden kann [15]. Zusätzlich ist eine starke



---

Steigung der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau nötig, um hohe Seebeck-Koeffizienten zu erhalten [2]. Neben diesen Voraussetzungen für geeignete elektronische Eigenschaften ist das Vorhandensein schwerer Elemente in einer möglichst komplizierten Kristallstruktur von Vorteil, um eine geringe thermische Leitfähigkeit zu erreichen [3, 16].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verbindungen  $\text{RuIn}_3$  und ihre Substitutionsvarianten als neue Beispiele von intermetallischen Verbindungen mit interessanten TE Eigenschaften bearbeitet, weil sie genau diese Voraussetzungen erfüllen. Dabei lag ein Hauptaugenmerk auf der Präparation verbunden mit der chemischen Charakterisierung und den physikalischen Messungen. Die verwendeten Methoden werden in Kapitel 2 beschrieben, wobei auf die Entwicklung einer Reduktionsapparatur mit Wasserstoff zur Reinigung des Rutheniums genauer eingegangen wird. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der intermetallischen Phase  $\text{RuIn}_3$ . Die TE Eigenschaften der binären Verbindung werden in Relation zu den Vorüberlegungen gesetzt und danach durch geeignete Substitutionen mit Zinn und Zink ergänzt. Die Eliminierung kleiner Sauerstoffverunreinigungen in den Edukten und die Kenntnis über die entsprechenden Redoxpotentiale führen anschließend zu einer starken Verbesserung der TE Effizienz der  $\text{RuIn}_3$ -Substitutionsvarianten. In der vorliegenden Arbeit wird zwischen den extrinsischen TE Eigenschaften eines Materials und den intrinsischen Charakteristika der entsprechenden Verbindung unterschieden. Details dazu werden in Kapitel 4 anhand von poly- und einkristallinen Proben von  $\text{RuGa}_3$  (isostrukturell zu  $\text{RuIn}_3$ ) erläutert. Der Austausch von teurem Ruthenium durch preisgünstiges und abundantes Eisen wird in Kapitel 5 vollzogen [17], welches sich mit der intermetallischen Phase  $\text{FeGa}_3$  (isostrukturell zu  $\text{RuIn}_3$ ) beschäftigt. Nach der Diskussion polykristalliner Substitutionsvarianten werden interessante Messungen an  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen mit ungewöhnlich niedrigen Seebeck-Koeffizienten vorgestellt und die Beobachtungen mit dem Phonon-drag-Effekt erklärt. Einige wichtige chemische Aspekte werden in Kapitel 6 diskutiert. Den Abschluss dieser Arbeit bilden eine Zusammenfassung in Verbindung mit einem Ausblick.



## 2. Experimentelle Details

Nachfolgend werden die in dieser Arbeit erarbeiteten Synthesen, angewandten chemisch-physikalischen Analysemethoden und Details zu durchgeführten theoretischen Rechnungen beschrieben.

### 2.1. Verwendete Syntheseverfahren

Die aufgeführten präparativen Arbeiten wurden bis zur vollständigen Reaktion einschließlich der SPS-Versuche in Handschuhkästen (M. Braun GmbH, Garching) in trockener Argon-Atmosphäre (Sauerstoff- und Wassergehalt  $\leq 1$  ppm) durchgeführt. Eine Auflistung der verwendeten Elemente in genutzter Form und Reinheit ist in Tab. 2.1 gegeben.

#### 2.1.1. Fest-Flüssig-Reaktion

Vor der Synthese der untersuchten Verbindungen wurde der Wärmefluss einer Modellreaktion mittels DTA gemessen um eine geeignete Reaktionstemperatur zu bestimmen. Dafür wurden die Elemente im entsprechenden Verhältnis in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und mit einem Deckel abgedeckt. Die Messungen erfolgten mit Heizraten von  $5\text{-}10\text{ K min}^{-1}$ .

Für polykristalline Proben der Verbindungen  $\text{RuIn}_3$ ,  $\text{RuGa}_3$ ,  $\text{FeGa}_3$  und der Substitutionsvarianten wurden die entsprechenden Elemente im stöchiometrischen Verhältnis in gereinigte Korund-Tiegel ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h im Muffelofen) eingewogen. Die Gesamtmasse der eingewogenen Edukte betrug ungefähr ein Gramm. Die Proben wurden in Quarzglasampullen eingeführt und nach Anlegen eines Vakuums von besser als  $1\cdot 10^{-4}$  mbar für ca. 15 min evakuiert. Das Abschmelzen erfolgte bei einem Argon-Unterdruck von ca. 800 mbar mit einem  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Brenner. Die evakuierten Quarzglasampullen wurden in einem vertikalen Röhrenofen entsprechend der vorher ermittelten Reaktionstemperatur (siehe Abschnitt 2.2.3) für bis zu 48 h gehalten. Wegen der chemischen Stabilität der Produkte gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit wurden nachfolgende Arbeiten an Luft durchgeführt.

Tabelle 2.1.: Verwendete Elemente in Form und Reinheit. Angegeben sind die gemäß Abschnitt 2.2.4 gemessenen Sauerstoffgehalte und die stabilsten, nicht-flüchtigen Oxide bei Standardbedingungen [18]. Aufgelistet sind verwendete Standards und ausgewertete Emissionslinien der entsprechenden Elemente für WDXS.

Element	Form	Reinheit (%)	Firma	O <sub>2</sub> -Gehalt (Masse-%)	Stabilstes Oxid <sup>0</sup>	WDXS-Standard	Linie
Al	Stab	99,95	Alfa Aesar	–	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	K <sub>α</sub>
Fe	Pulver	99,99	ChemPur	0,18(1)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeSi	K <sub>α</sub>
Ga	Tropfen	99,9999	ChemPur	n.d. <sup>1</sup>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GaP	K <sub>α</sub>
Ge	Stücke	99,9999	ChemPur	–	GeO <sub>2</sub>	FeGe	K <sub>α</sub>
In	Tropfen	99,9	ChemPur	n.d. <sup>1</sup>	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	InP	L <sub>α</sub>
Ir	Pulver	99,999	ChemPur	0,040(2)	IrO <sub>2</sub>	Ir	L <sub>α</sub>
Re	Pulver	99,99	Alfa Aesar	0,84(1)	ReO <sub>2</sub>	Re	L <sub>α</sub>
Rh	Pulver	99,9	ChemPur	0,060(3)	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rh	L <sub>α</sub>
Ru	Pulver	99,9	ChemPur	0,54(1)	RuO <sub>2</sub>	Ru	L <sub>α</sub>
Ru <sup>*</sup>	Pulver	99,9	ChemPur	n.d. <sup>2</sup>	RuO <sub>2</sub>		
Sn	Tropfen	99,999	ChemPur	n.d. <sup>1</sup>	SnO <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Sn	L <sub>α</sub>
Zn	Tropfen	99,9999	Alfa Aesar	n.d. <sup>3</sup>	ZnO	Zn	K <sub>α</sub>

<sup>0</sup> Unter Standardbedingungen stabil, nicht-flüchtig

<sup>\*</sup> Nach H<sub>2</sub>-Reduktion

<sup>1</sup> NWG ≤ 0,025%

<sup>2</sup> NWG ≤ 0,05%

<sup>3</sup> NWG ≤ 0,015%

### 2.1.2. Reduktion mit Wasserstoff

Eine Apparatur zur Reinigung des Oxid-haltigen Rutheniumpulvers durch Wasserstoffreduktion [19] wurde aufgebaut. Die weiten Explosionsgrenzen von Wasserstoff an Luft, mit einer unteren bzw. oberen Grenze von 4,0 bzw. 77,0 Vol.-% bedingen hohe Sicherheitsanforderungen [20]. Die hohe Affinität der reduzierten Metallpulver zu Sauerstoff wurde berücksichtigt, wobei die Apparatur folgende Kriterien erfüllte:

- Dichtheit der Apparatur
- Eliminierung von nicht-reagiertem Wasserstoff
- Ausbau des Reaktionsrohres unter Sauerstoffausschluss
- Möglichkeit zum Spülen der Reaktionskammer mit Schutzgas
- Transport zur Weiterbearbeitung in den Handschuhkasten

Entsprechend den Anforderungen wurde eine Apparatur entwickelt, welche schematisch in Abb. 2.1 oben skizziert ist. Zur Reinigung wurde das Gas durch eine Waschflasche mit Glasfritte geleitet, welche zwischen zwei leeren Sicherheitswaschflaschen positioniert und mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität der Metallpulver nach der Reduktion wurde das Reduktionsgut vollständig abgeschlossen transportiert und in einen Handschuhkasten eingeschleust. Das Waschflaschensystem I, das spiegelbildliche Waschflaschensystem II und das Quarzglasrohr wurden über Glaschliffe flexibel miteinander verbunden. Am Ende der Apparatur erfolgte eine Verbrennung des nicht reagierten Wasserstoffs.

Die experimentelle Realisierung wurde in einem geeigneten Abzug mit Gasanschlüssen für Argon und Wasserstoff umgesetzt (Abb. 2.1 unten). Während die Stärke des Gaszuflusses über das Einlassventil reguliert wurde, erfolgte die Zufuhr von Argon zum Spülen oder Wasserstoff zur Reduktion über einen Dreiwegehahn. Der Boden eines Korund-Schiffchens wurde mit dem zu reduzierenden Metallpulver sehr dünn bedeckt (Probenmenge ca. 2 g) und mittig in ein Quarzglasrohr eingebracht, welches beidseitig durch Ventile verschließbar war. Der Start einer Reduktion erfolgte erst, wenn kein explosives Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch mehr vorlag. Deshalb wurde vor jedem Versuch eine Knallgasprobe zum Nachweis von Wasserstoff durchgeführt. Der nicht reagierte Wasserstoff wurde abgebrannt, wofür am Ende der Apparatur ein Glasrohr angebracht war. Nach der Reduktion wurde das Metallpulver unter komplettem Sauerstoffausschluss in

einen Handschuhkasten eingeschleust und dort unter Schutzgas geöffnet und weiterverarbeitet.

Die regulierte Verbrennung wurde mit einem Thermoelement kontrolliert, da die schwache Flamme schwer zu beobachten war. Zur dauerhaften Überwachung der Apparatur diente ein mobiler elektrochemischer Sensor für Wasserstoff mit einem Messbereich von 0-4 Vol.-% Wasserstoff in Luft (MK403-5, Gesellschaft für Gerätebau mbH, Dortmund). Nach einer Optimierung, erwiesen sich 1173 K für 5 h über einem leichten Wasserstoffstrom als geeignete Reduktionsparameter. Ein zusätzlicher Wasserstoff-Eintrag durch die reduzierten Ausgangsstoffe ist nicht zu erwarten, da für Ruthenium keine binären Hydride existieren [21].

### 2.1.3. Kristallzucht aus Gallium- und Indium-Fluss

Einkristalle der untersuchten Verbindungen  $TM_3$  ( $T = \text{Fe, Ru}$ ;  $M = \text{Ga, In}$ ) wurden aus Mischungen mit einem Überschuss Indium bzw. Gallium gezogen, wobei das Zweiphasengebiet  $TM_3 + M$  in den Phasendiagrammen  $T - M$  genutzt wurde.

Zur Kristallzucht von  $\text{RuIn}_3$  und  $\text{RuGa}_3$  erfolgte die Einwaage im Verhältnis  $\text{Ru}:\text{In}(\text{Ga}) = 1:10$  in Glaskohlenstofftiegel, welche vorher für 10 min im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt wurden. Die Tiegel wurden anschließend unter Argon-Atmosphäre in Tantal-Ampullen eingeschweißt und in einem vertikalen Bridgman-Ofen auf 1423 K ( $\text{RuIn}_3$ ) bzw. 1273 K ( $\text{RuGa}_3$ ) aufgeheizt, für 12 h gehalten und auf 373 K langsam abgekühlt. Zusätzlich erfolgte ein langsames Herausfahren der Probe aus der Heißzone des Ofens (für weitere Details siehe [22]). Die chemische Entfernung von überschüssigem Indium bzw. Gallium nach dem Erkalten der Proben erfolgte durch Auflösen in verdünnter Salzsäure. Kristalle von  $\text{FeGa}_3$  wurden nach Einwaage der Elemente ( $\text{Fe}:\text{Ga} = 1:20$ ) in Korundtiegel gezogen, wofür diese in einem Quarzrohr unter dynamischem Vakuum im vertikalen Röhrenofen auf 1173 K aufgeheizt und mit  $5 \text{ K h}^{-1}$  auf 373 K abgekühlt wurden. Überschüssiges Gallium wurde mit verdünnter Salzsäure ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ) entfernt [23].

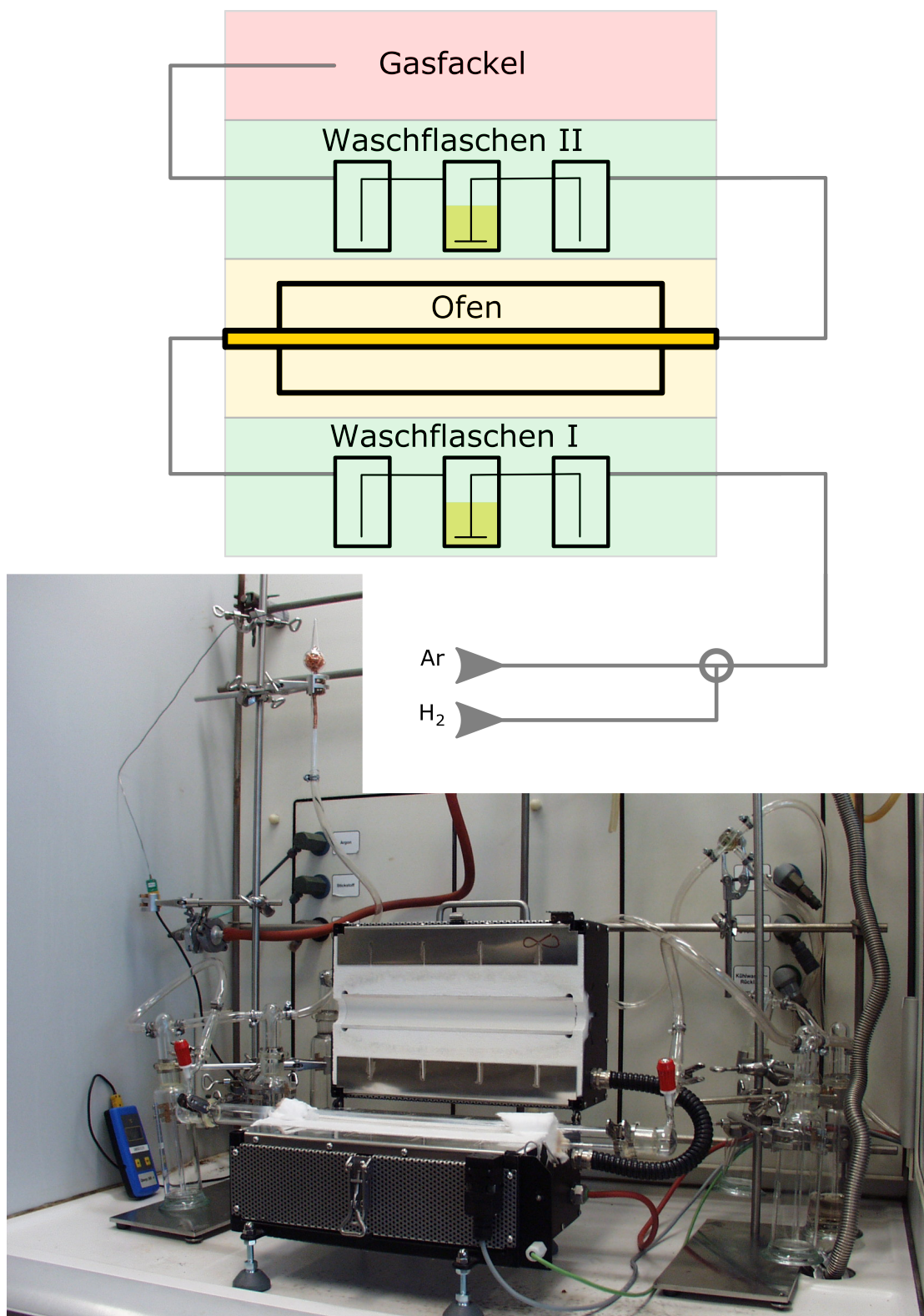


Abbildung 2.1.: Apparatur zur Reduktion von Metallpulvern mit Wasserstoff: Schema-  
tische Zeichnung (oben) und experimenteller Aufbau (unten).

### 2.1.4. Spark-Plasma-Sintern zur Kompaktierung

Die Verdichtung mittels Spark-Plasma-Sintern (SPS) von fein gepulverten Proben wurde mit einem System Dr. Sinter (SPS-515 ET/M, Sumitomo Coal Mining Co. Ltd., Japan) realisiert. Als geeignete Kombination erwiesen sich mit Ta-Folie ausgekleidete Graphitmatrizen und Graphitstempel ( $\varnothing_{\text{innen}} = 8,1 \text{ mm}$ , ISO 95 bzw. Graphite Grade 2333, Sindlhauser Materials GmbH bzw. Döhler Industrietechnik GmbH) mit Ta-Deckel, da sie sich inert gegenüber möglichen chemischen Reaktionen verhielten. Für alle Proben wurde ein Minimaldruck von 90 MPa angelegt. Die Optimierung der Endtemperatur und Haltezeiten ergab für die polykristallinen Ru-basierten Materialien ein Temperaturprogramm mit 973 K Maximaltemperatur, 35 min Aufheizzeit und 1 h Haltezeit, während sich für  $\text{FeGa}_3$  und seine Substitutionsvarianten 873 K Maximaltemperatur, 30 min Aufheizzeit und 10 min Haltezeit als geeignete Parameter zeigten. Für die  $\text{FeGa}_3$ -Substitutionsvarianten musste der Druck nach Ende der Haltezeit abgelassen werden, da dies zu einer deutlich verbesserten mechanischen Stabilität der Proben führte. Alle anderen Versuche erfolgten unter Minimaldruck von 90 MPa über den gesamten Versuchszeitraum. Die voreingestellten Parameter zur Pulsstromübertragung ( $I_{\text{max}} = 1500 \text{ A}$ ,  $U_{\text{max}} = 25 \text{ V}$ , 12 Pulse mit 2 Pausen, Pulsdauer ca. 3,3 ms) blieben unverändert. Alle Experimente wurden unter dynamischem Vakuum durchgeführt.

### 2.1.5. Gleichzeitige Darstellung und Formgebung von $\text{FeGa}_3$ in der SPS

Durch die angewendete Fest-Flüssig-Reaktion wurden Diffusionsprozesse begünstigt, da die Reaktion in flüssiger Phase (Ga-Schmelze) ablief. Im Vergleich gegenüber Eisen hatte das niedrig schmelzende Gallium den Nachteil der hohen Viskosität bei erhöhten Temperaturen. Dies führte zum Herausdrücken von Gallium aus dem Presswerkzeug, wodurch bisher keine direkte Darstellung in einer SPS-Anlage unter Nutzung von elementarem Gallium in der Literatur berichtet wurde.

Eine Möglichkeit diese Probleme zu umgehen, wäre die Nutzung einer Ga-Vorgängerverbindung, wie sie z.B. bei der Synthese von  $\text{Mg}_2\text{Si}$  durch  $\text{MgH}_2$  und Si genutzt wurde [24]. Da aber im untersuchten Druck- und Temperaturbereich keine stabilen Ga-Hydride vorliegen [21], musste diese Möglichkeit verworfen werden. Ebenso stellt die Nutzung von Halogeniden, aufgrund der möglichen Beschleunigung von Korrosionsvorgängen im Reaktionsraum durch Endprodukte, keine vielversprechende Option dar. Da während eines SPS-Experiments über die gesamte Zeit ein Minimaldruck an den Stempeln anliegen muss, wurde eine technische Lösung dieser Fragestellung angestrebt.

Die Verfügbarkeit eines integrierten SPS-Systems in einem Handschuhkasten ermöglichte



die Durchführung einer gleichzeitigen Darstellung und Formgebung in der Anlage ohne einer zusätzlichen externen Vorreaktion. Dies sollte bei gleichbleibender Probenqualität zu einer Zeitersparnis führen, da einige zeitintensive Arbeitsschritte (z.B. Einschmelzen in Quarz) eingespart werden konnten.

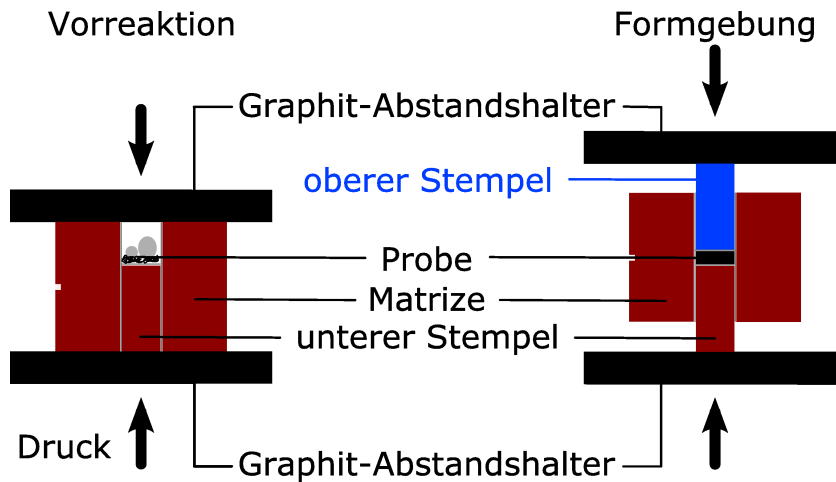


Abbildung 2.2.: Schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus zur gleichzeitigen Darstellung und Formgebung in der SPS. Vorreaktion mit nur einem Stempel ohne Kraftübertragung auf die Probe (links) und anschließende Formgebung mit Kraftübertragung auf die Probe über zwei Stempel (rechts).

Die erarbeitete Umsetzung durch einen zweistufigen Prozess ist in Abb. 2.2 dargestellt. Die dauerhaft angelegte minimale Kraft wurde zunächst ausschließlich über die Matrize abgeleitet, indem für den ersten Teilschritt nur der untere Graphitstempel mit Ta-Deckel in die Matrize eingebaut wurde. Das entstandene freie Volumen war vollständig mit Ta-Folie ausgekleidet und wurde als Reaktionsraum genutzt, in den bis zu 300 mg der Edukte eingewogen wurden. Die über zwei Graphit-Abstandshalter mit den beiden Elektroden kraftschlüssig angebundene Matrize fungierte als Widerstandsheizung (siehe Abb. 2.2 links). Der erste Teilschritt zeichnete sich durch eine fehlende Krafteinwirkung auf die Probe aus. Nach einer Parameteroptimierung stellten sich für diese Art der Vorreaktion Endtemperaturen von 873 K (Aufheizzeit 30 min) mit einer Haltezeit von 30 min als geeignet heraus. Die Fotografien in Abb. 2.3 illustrieren den experimentellen Aufbau, wobei in Abb. 2.3 links die Graphitabstandshalter und die -Matrize mit einem eingebauten Graphitstempel und Probe zu erkennen sind. In Abb. 2.3 rechts ist eine Graphitmatrize mit vorreagiertem  $\text{FeGa}_3$  im mit Ta-Folie ausgekleideten Reaktionsraum zu sehen.

Nach der entsprechenden Abkühlzeit wurde die Matrize gedreht und der obere Stempel eingebaut (siehe Abb. 2.2 rechts). Die Formgebung der vorreagierten Proben erfolg-

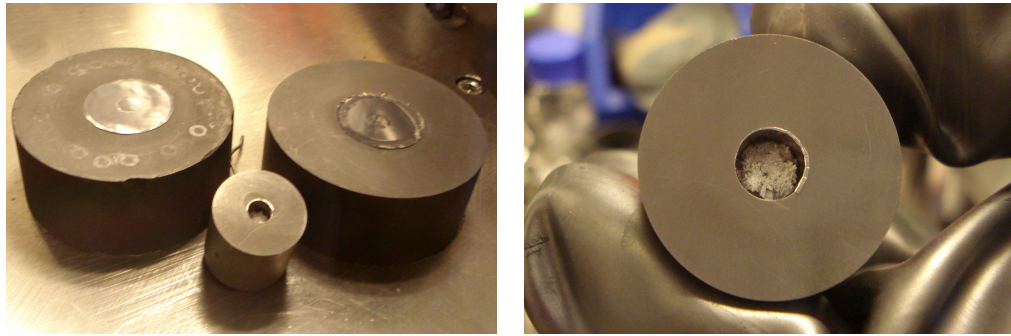


Abbildung 2.3.: Experimenteller Aufbau für die Vorreaktion bei der gleichzeitigen Darstellung und Formgebung von  $\text{FeGa}_3$  in der SPS: Graphitmatrize mit -Abstandshalter (links) und  $\text{FeGa}_3$ -Probe nach der Vorreaktion (rechts).

te ohne weitere Bearbeitung (z. B. Pulvern) bei einer Endtemperatur von 773 K. Da eine längere Homogenisierung der Proben nötig war, wurde eine Haltezeit von 1 h gewählt. Nach der insgesamt kurzen Reaktionszeit konnten die Formkörper, welche eine Verdichtung von bis zu 96 % der kristallographischen Dichte aufwiesen, ausgestoßen und bezüglich ihrer chemischen und TE Eigenschaften untersucht werden.

## 2.2. Chemische Charakterisierung

### 2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Röntgenbeugungsdaten von polykristallinen Pulvern von unbehandelten und wärmebehandelten Proben wurden mit einer Guinier Kamera (Huber G670, Bildplatten-Detektor,  $3^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ , Ge-Monochromator) mit  $\text{Cu } K\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , 6 Aufnahmen je 30 min) für Ru-haltige Proben und mit  $\text{Co } K\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.788996 \text{ \AA}$ , 8 Aufnahmen je 30 min) für Fe-haltige Proben in Transmissionsstellung gesammelt. Dafür wurden die fein verriebenen Proben zwischen zwei Kapton-Folien (Chemplex-Industries, Florida, USA) mit einer Vaseline/Hexan-Mischung als dünne Schicht aufgebracht und auf einen Aluminium-Flachbett-Träger gespannt. Eine qualitative Phasenanalyse erfolgte durch einen Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme mit theoretisch berechneten Beugungsbildern unter Zuhilfenahme des Programms WinXPOW [25]. Für die Bestimmung der Gitterparameter wurden die zu untersuchenden Proben vor der Messung mit  $\text{LaB}_6$  als internen Standard ( $a = 4.1569(1) \text{ \AA}$ ) in einer Reibschale gut durchmischt. Das Programmpaket WinCSD diente zur Anpassung der Reflexprofile und zur Verfeine-

rung der Gitterparameter [26].

### 2.2.2. Metallografische Untersuchungen

Für Analysen der Gefüge und der chemischen Zusammensetzung wurden die zu untersuchenden Proben als Pulver oder (gesägter) Regulus in das leitfähige Kunstharz PolyFast (Struers, Ballerup, Dänemark) eingebettet. Die Einbettung erfolgte mit einer Pronto-Press-10 (Struers) bei 453 K mit einer Kraft von 15 kN (Aufheizzeit 6 min, Abkühlzeit 3 min). Gleichmäßig ebene Schliffe wurden durch Anschleifen und Polieren mit einem Roto-Pol 15 (Struers) der eingebetteten Proben erhalten. Das Freisetzen einer homogenen Fläche konnte mit SiC-Schleifpapieren verschiedener Körnungen (Körnung 500-1200) erreicht werden. Gleichmäßig ebene Flächen unter Minimierung von Kratzern im Schliffbild wurden durch verschiedene Poliertücher mit aufgetragenen Diamant-Suspensionen (Korngrößen 6-0,25  $\mu\text{m}$ ) erzielt. Die präparierten Oberflächen wurden abschließend mit einer Suspension aus Quarz (0,04  $\mu\text{m}$  Partikelgröße) poliert, bevor die lichtmikroskopischen Aufnahmen im Hellfeld, Dunkelfeld und polarisierten Licht mit einem Axioplan-2 (Zeiss, Jena) erfolgten.

Für die Detektion der chemischen Zusammensetzung und zur Analyse von Fremdphasen wurden EDXS-Untersuchungen an einem Rasterelektronenmikroskop XL30 (Philips, Niederlande) ausgeführt. Zur Bestimmung der genauen chemischen Zusammensetzung wurde die um einen Faktor 5 genauere WDXS genutzt [27], welche gegen einen externen Standard gemessen wurde (siehe Tab. 2.1). Die WDXS-Analysen erfolgten an einer Mikrosonde SX 100 (Cameca, Frankreich). Die ausgewerteten Emissions-Linien sind in Tab. 2.1 aufgeführt.

### 2.2.3. Thermische Analyse

In der vorliegenden Arbeit wurden thermische Analysemethoden angewandt, um Informationen über Reaktions-, Zersetzungs- und evtl. Phasenumwandlungstemperaturen zu erhalten. DTA- und DTA/TG-Messungen erfolgten am Gerät STA 449 C (Netzsch, Selb) unter Argon. Für Messungen mit einer höheren Empfindlichkeit, wurde das Gerät STA 409 C/CD (Netzsch, Selb) genutzt.

Um Rückschlüsse über die Reaktionstemperaturen der untersuchten Verbindungen zu erhalten, wurden die entsprechenden Ausgangsmischungen in gereinigte, ausgeheizte Korundtiegel gegeben und mit einem Deckel bedeckt. Bei einer Heizrate von 5 K  $\text{min}^{-1}$  wurde der Wärmefluss über die Temperatur gemessen. Um das thermische Verhalten der synthetisierten Verbindungen zu charakterisieren, wurden diese analog in Korundtiegel ein-

gewogen und vermessen. Bei zu niedriger Auflösung zur Unterscheidung mehrerer Signale oder bei Abdampfen einer Komponente wurden DSC-Messungen angefertigt, wobei die Proben in eine Ta-Ampulle mit Korund-Einsatz gegeben und unter Argon-Atmosphäre abgeschmolzen wurden. Als Referenz dienten die entsprechenden leeren Tiegel. Auswertungen und Korrekturen wurden mit dem Programm Proteus durchgeführt [28].

Die in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die erste Abweichung vom Untergrund-Signal (Onset-Temperatur), welche mit einem Fehler behaftet sind. Diese sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf Erfahrungswerte ( $\Delta T = 5\text{ K}$  unter  $1273\text{ K}$  bzw.  $\Delta T = 10\text{ K}$  über  $1273\text{ K}$ ).

### 2.2.4. Chemische Analyse

Vor der Reaktion wurden ca. 100 mg der Elemente in Zinnkapseln unter Argon-Atmosphäre eingewogen und mechanisch verschlossen. Der Sauerstoffgehalt wurde mit einem Gerät (TCH 600, Leco, Michigan, USA) nach der Trägergas-Heißextraktions-Methode mit Helium infrarotspektroskopisch bestimmt. Alle gemessenen Sauerstoffgehalte sind in Tabelle 2.1 zusammenfassend wiedergegeben.

## 2.3. Physikalische Messungen

### 2.3.1. Thermische Leitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit ( $\kappa$ ) kann im HT-Bereich ( $T \geq \text{RT}$ ) nicht direkt gemessen werden. Experimentell wird die thermische Diffusivität gemessen und anhand von Gleichung 2.1 wurde die thermische Leitfähigkeit ermittelt, wobei  $\alpha$  die thermische Diffusivität,  $C_p$  die Wärmekapazität und  $d$  die Dichte darstellen.

$$\kappa = \alpha C_p d \quad (2.1)$$

### Thermische Diffusivität

Bei der genutzten Methode wird eine vordefinierte Fläche einer kompakten, plan parallelen Probe mit einem kurzen Laserpuls eines Nd:Glas-Lasers beschossen. Die zeitverzögerte Erwärmung der Rückseite wird mit einem Infrarot-Detektor aus Quecksilber-Cadmium-Tellurid erfasst.

Für die Messung der thermischen Diffusivität  $\alpha$  wurden gesinterte, riss freie Presslinge nach SPS-Behandlung kurz angeschliffen, mit einem leitfähigen Graphitlack (Graphit

33, CRC Kontakt Chemie, Iffezheim) gleichmäßig bedeckt und in keramische Proben-träger mit Maske aus Siliziumcarbid eingesetzt. Messdaten wurden mit dem Gerät LFA 457/2/G Micro Flash (Netzsch, Selb) im Temperaturbereich von 300 bis 773 K unter Stickstoff-Kühlung gesammelt. Unter Zuhilfenahme des Programms Netzsch LFA Mes-sung [29] wurden die erhaltenen Daten nach dem Cape-Lehmann-Modell ausgewertet [30].

### Wärmekapazität

Zur Messung der Wärmekapazität  $C_p$  wurden gesinterte Probenstücke (max. 6 mm im Durchmesser) geschliffen und poliert um eine gleichmäßig ebene Fläche für eine gute Wärmeankopplung zu erhalten. Die präparierten Proben wurden in einem Kalorimeter (DSC 8500, PerkinElmer, Connecticut, USA) bis max. 473 K gemessen und die Ergebnisse mit dem Softwarepaket Proteus ausgewertet [31].

### Dichtemessung

Die Dichte  $d$  der gesinterten Proben wurde nach Archimedes an einer Waage (YDK-01, Sartorius, Göttingen) mit Dichtemessvorrichtung in Wasser gemessen. Die Temperatur des Wassers wurde auf zwei Zehntel Grad genau an einem Thermometer abgelesen und die daraus resultierende Dichte  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  bestimmt. Gemäß Gleichung 2.2 kann die Dichte des Materials bestimmt werden, wobei  $m_{\text{Luft}}$  und  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  die Massen der Probe an Luft bzw. in Wasser sind.

$$d = \frac{m_{\text{Luft}} \cdot d_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{Luft}} - m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.2)$$

### Experimenteller Fehler

Durch die unabhängige Bestimmung der drei physikalischen Größen thermische Dif-fusivität, Wärmekapazität und Dichte entsteht ein relativ großer experimenteller Feh-ler von  $\pm 20\%$ , der sich wie folgt zusammensetzt. Aus Erfahrungswerten kann für die Messung der thermischen Diffusivität ein Fehler von  $\pm 10\%$  angenommen werden, der hauptsächlich auf Wärmeverlusten und der nicht optimierten Dicke der Probe beruht [32]. Wärmeverluste, speziell bei erhöhten Temperaturen, verursachen bei Messungen der Wärmekapazität einen Fehler von  $\pm 5\%$ . Aufgrund der Temperaturmessung und möglichen Restporositäten wurde die gleiche Messunsicherheit für die Bestimmung der Dichte herangezogen.

### 2.3.2. Seebeck-Koeffizient und elektrischer Widerstand

Für die Messung der elektronischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen wurden aus den SPS-Presslingen quaderförmige Stäbchen von mindestens  $1 \times 1 \times 6 \text{ mm}^3$  mit einer Fadensäge (WS22, I-B-S Vertriebs GmbH, Grafrath) geschnitten. Diese wurden in einer Messanlage ZEM-3 (ULVAC-RIKO, Japan) kraftschlüssig an vier Messpunkten kontaktiert. Die Bestimmung des elektrischen Widerstands  $\rho$  und des Seebeck-Koeffizienten  $S$  erfolgte simultan im Temperaturbereich von 300 bis 773 K.

#### Experimenteller Fehler

Bei dieser Methode stellen die Abstandsmessung der Kontakte und die Längenmessung des Stäbchens die Hauptfehlerquellen dar. Bei einer typischen Messgenauigkeit von  $\pm 0,03 \text{ mm}$ , wurde ein gesamter Fehler von ca.  $\pm 5 \%$  angenommen.

### 2.3.3. Thermoelektrische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen

Die TE Eigenschaften (thermische Leitfähigkeit, elektrischer Widerstand, Seebeck-Koeffizient) zwischen 4 und 350 K wurden simultan gemessen, indem die TT-Option des Gerätes PPMS (Quantum Design, San Diego, USA) genutzt wurde.

### 2.3.4. Magnetische Suszeptibilität

Magnetische Eigenschaften im Nullfeld (im Aufwärmen gemessen) und in Feldern bis  $H = 7,0 \text{ T}$  wurden mit einem MPMS XL-7 (Quantum Design) realisiert. Im gleichen Gerät wurden feldabhängige Wärmekapazitäten im Nullfeld und in Feldern bis  $H = 9,0 \text{ T}$  bestimmt.

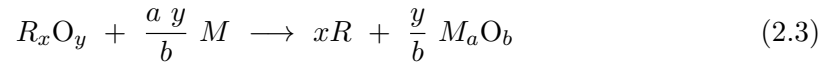
### 2.3.5. Hall-Widerstand

Messungen des Widerstands in Feldern bis  $H = 9 \text{ T}$  wurden mit der DC Transport Option des Gerätes PPMS (Quantum Design) durchgeführt. Die Proben wurden durch eine Punktschweißung mit Pt-Draht kontaktiert und nach Ausgleich der Hall-Spannung im Nullfeld mit einem Strom von  $I = 1 \mu\text{A}$  gemessen.

## 2.4. Thermodynamische Rechnungen

Aufgrund der oxidischen Verunreinigungen in den kommerziellen Ausgangselementen mussten Reaktionen der allgemeinen Form, wie in Gleichung 2.3, berücksichtigt wer-

den, wobei  $R$  und  $M$  das Oxidations- bzw. Reduktionsmittel darstellen. Eine thermodynamische Beschreibung, welche kinetische Gesichtspunkte vernachlässigt, resultierte aus der Betrachtung der freien Reaktionsenthalpie dieser Reaktionen mittels der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und der Stabilität der entsprechenden Oxide. Dafür wurde angenommen, dass nur die stabilsten Oxide als Verunreinigungen in den Elementen vorkamen, welche in Tabelle 2.1 wiedergegeben sind [18].



Die Schmelzpunkte der Elemente wurden entsprechend [33] berücksichtigt, so dass die thermodynamischen Daten im festen und flüssigen Zustand genutzt und mit dem Programmpaket Thermodynamik die Rechnungen bis 1300 K durchgeführt wurden [34, 35]. Nach dem Standardisieren auf ein Mol  $R$  wurden die Resultate in einem Ellingham-Diagramm visualisiert, wobei die freie Reaktionsenthalpie gegen die Temperatur aufgetragen wurde [36].





## 3. Die intermetallische Verbindung $\text{RuIn}_3$ und ihre Substitutionsvarianten

### 3.1. Vorbetrachtungen

$\text{RuIn}_3$  und die bisher wenig erforschten isotypen Verbindungen  $TM_3$ , wobei  $T$  ein Übergangsmetall der Gruppen 8 oder 9 und  $M$  ein Metall der Gruppe 13 ist, stellen eine interessante Materialklasse dar. Diese Phasen unterscheiden sich in ihrer Valenzelektronenkonfiguration: 17-Elektronen-Verbindungen mit Fe, Ru oder Os sind Halbleiter und 18-Elektronen-Verbindungen mit Co, Rh oder Ir sind Metalle [37, 38]. Sie sind durch eine starke Hybridisierung der  $d$ -Orbitale des Übergangsmetalls  $T$  mit den  $p$ -Orbitalen des Hauptgruppenmetalls  $M$  charakterisiert. Im Falle der Halbleiter induziert diese eine geeignete Verteilung der Bänder in der elektronischen Zustandsdichte nahe des Fermi-Niveaus [39]. Die Bandstrukturen der Halbleiter zeichnen sich durch eine starke Steigung der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau aus [40], was zu erhöhten Seebeck-Koeffizienten führt [2].

Die ersten  $TM_3$ -Verbindungen wurden im Jahre 1959 durch Schubert et al. berichtet [41].  $\text{RuIn}_3$  wurde 1964 präpariert [42]. Diese Publikation beschreibt die Verbindung mit der nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur von  $\text{IrIn}_3$  ( $P\bar{4}n2$ ). Im Jahre 1965 wurde die Kristallstruktur der isostrukturellen Verbindung  $\text{FeGa}_3$  in der zentrosymmetrischen  $\text{FeGa}_3$ -Struktur ( $P4_2/mnm$ ) beschrieben [43]. Die Abweichung der Atompositionen von der Zentrosymmetrie ist sehr klein. Da die Verfeinerungen aus Pulverdaten erfolgten, konnte die Frage der Zentrosymmetrie der Struktur erst 1995 geklärt werden [44], wo die höher symmetrische Raumgruppe durch Auswertung von Einkristallmessungen bestätigt und metallisches Verhalten für  $\text{RuIn}_3$  berichtet wurde. Das Verhalten des elektrischen Widerstands wurde später aber anhand von DFT-Rechnungen und Messungen an Einkristallen widerlegt, welche eine Bandlücke von 0,3 eV [40] bzw. 0,4-0,5 eV zeigten [45].

Die Kristallstruktur von  $\text{RuIn}_3$  in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  ist in Abb. 3.1 wiedergegeben. In der Literatur wird diese Anordnung als Schichtstruktur von gewellten

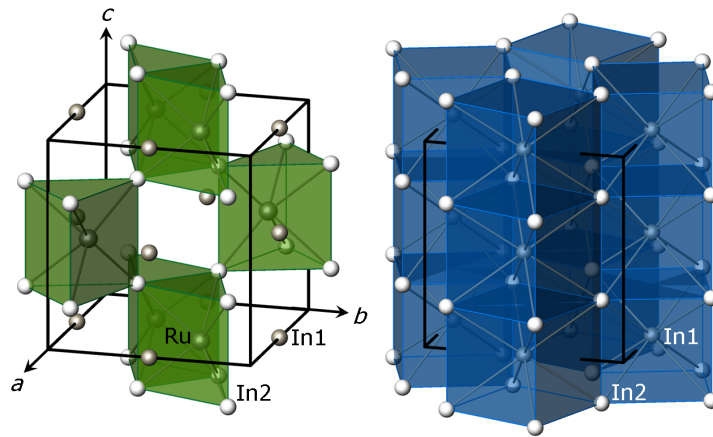


Abbildung 3.1.: Kristallstruktur von  $\text{RuIn}_3$  mit Hervorhebung der Koordinationsumgebung für die Ru-Position in grün und In1-Position in blau.

Indium-Netzen mit zwischen liegenden Ru- und In-Atomen beschrieben [44, 46]. In der tetragonalen Struktur sind aber die Abstände innerhalb und zwischen den Schichten nicht signifikant verschieden, so dass eine dreidimensionale Beschreibung der Packung geeigneter erscheint. Ein verzerrtes trigonales Prisma aus In2-Atomen bildet eine Hauptbaueinheit, welches durch die einzige Ru-Position zentriert ist. Zwei der Prismen sind über Rechteckflächen flächenverknüpft angeordnet, was zur Ausbildung von relativ kurzen Ru–Ru-Abständen führt. In Abb. 3.1 links sind die Doppelprismen gezeigt, welche über die In2-Atome in [001]-Richtung eckenverknüpft im Raum angeordnet sind. Die zweite Hauptbaueinheit ist in Abb. 3.1 rechts dargestellt und besteht aus einem aus In2-Atomen aufgebauten verzerrten Würfel, welcher mit In1-Atomen zentriert ist. Durch die Verknüpfung über die gemeinsamen Rechteckflächen entsteht ein Netzwerk, was in Kombination mit den schweren Elementen Ruthenium und Indium zu einer relativ geringen thermischen Leitfähigkeit führen könnte.

Die Beschreibung der Kristallstruktur als 3D-Netzwerk und nicht als Schichtstruktur wurde durch die Ermittlung der Koordinationszahl nach Brunner und Schwarzenbach bestätigt [47]. Zur Abgrenzung der Koordinationssphäre eines Atoms werden dafür die Anzahl der Nachbarn um ein Atom gegen den Abstand des Atoms zu den Nachbarn aufgetragen. Es ergibt sich ein Abstandsbereich, in welchem keine nächsten Nachbarn vorhanden sind. Die Koordinationszahl des untersuchten Atoms resultiert aus der Anzahl der Abstände, welche kleiner als dieser Bereich sind. Die Auftragung zur Bestimmung der Koordinationszahl wurde bereits für andere intermetallische Phasen angewandt (z.B.  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  [48],  $\text{Bi}_2\text{Rh}$  [49]). Für die Analyse wurden in der Literatur verfügbare Einkri-

stalldaten von  $TM_3$ -Verbindungen (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) für  $FeGa_3$  [37],  $RuGa_3$  [37],  $RuIn_3$  [44],  $CoGa_3$  [38],  $CoIn_3$  [38],  $RhIn_3$  [46] und  $IrIn_3$  [46] herangezogen. Die Auftragung der Abstände für die Position des Übergangsmetalls  $T$  als Funktion der Abstände zu den nächsten Nachbarn ist in Abb. 3.2 dargestellt. Eine erste große Lücke zeigt sich nach neun Nachbarn. Somit kann deutlich eine erste Koordinationssphäre mit  $KZ_T = 9$  bestimmt werden. Dies entspricht den dreifach-überkappten trigonalen Prismen in Abb. 3.1 links. Die Analyse der Abstände der Ga- bzw. In-Lage  $M1$  in Abb. 3.3 weist eine Lücke auf, welche einer  $KZ_{M1} = 12$  entspricht. Dies stimmt mit den vierfach-überkappten verzerrten Würfeln für die  $M1$ -Position überein, wie sie in Abb. 3.1 rechts gezeigt sind. Die interatomaren Abstände zwischen  $M2$ -Atomen entlang  $[001]$ -Richtung sind mit 3,75 Å und 3,80 Å in  $RuIn_3$  [44], 3,47 Å und 3,54 Å in  $RuGa_3$  [37] und 3,35 Å und 3,44 Å in  $FeGa_3$  [37] nicht signifikant verschieden. Die ermittelten Koordinationszahlen für  $TM_3$ -Verbindungen bestätigen den Aufbau mit den angegebenen Polyedern aus Abb. 3.1. Somit kann die Struktur der  $TM_3$ -Verbindungen als 3D-Netzwerk beschrieben werden.

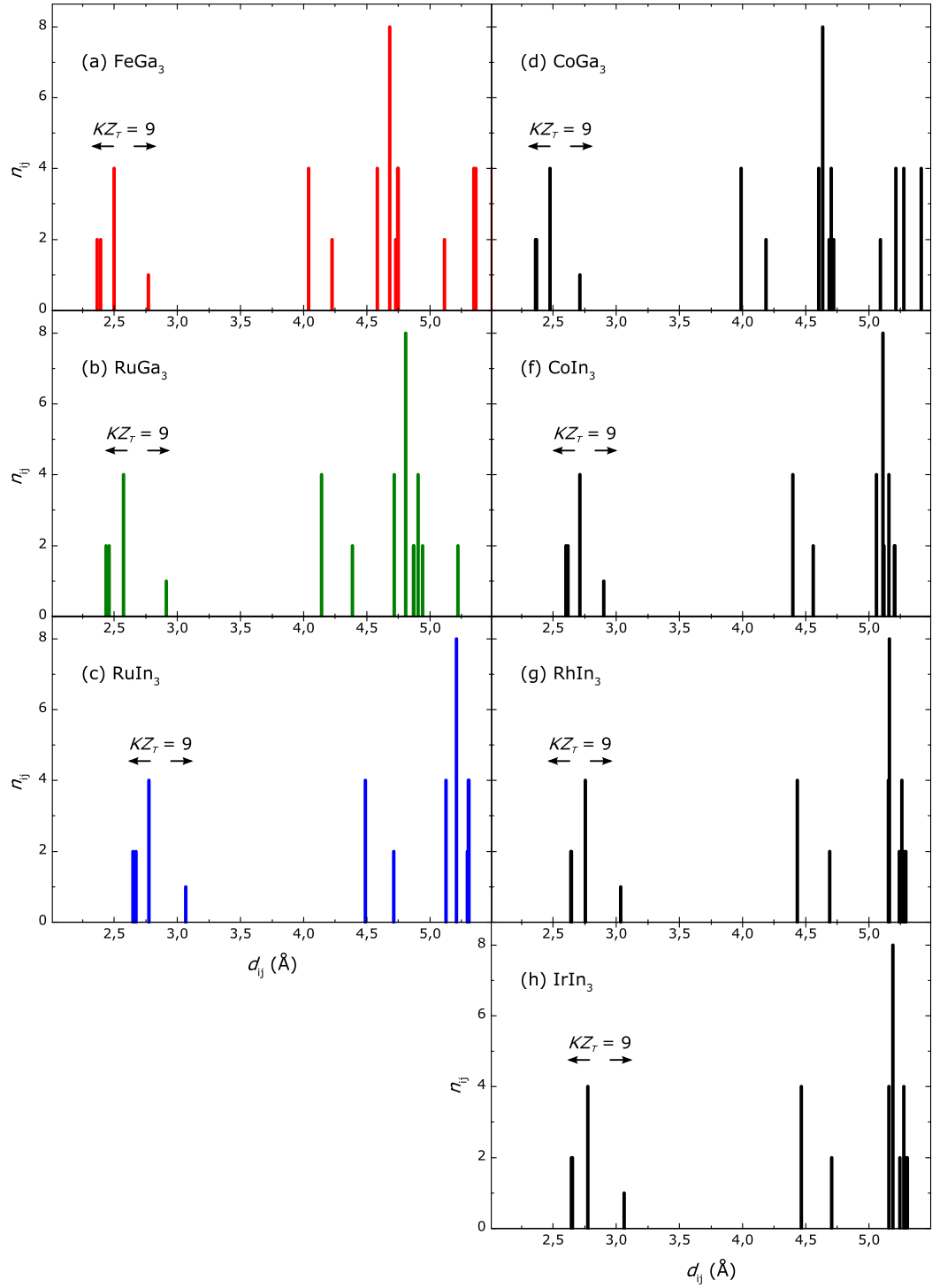


Abbildung 3.2.: Auftragung der Abstandshäufigkeiten  $n_{ij}$  gegen die Abstände  $d_{ij}$  für Atome  $T$  in  $TM_3$ -Verbindungen mit der Zusammensetzung  $T(M_1M_2)_3$  und Ermittlung der entsprechenden Koordinationszahl  $KZ_T$ . Dabei entspricht  $M_1$  der Lage  $4c$  und  $M_2$  entspricht der Lage  $8j$  in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$ .

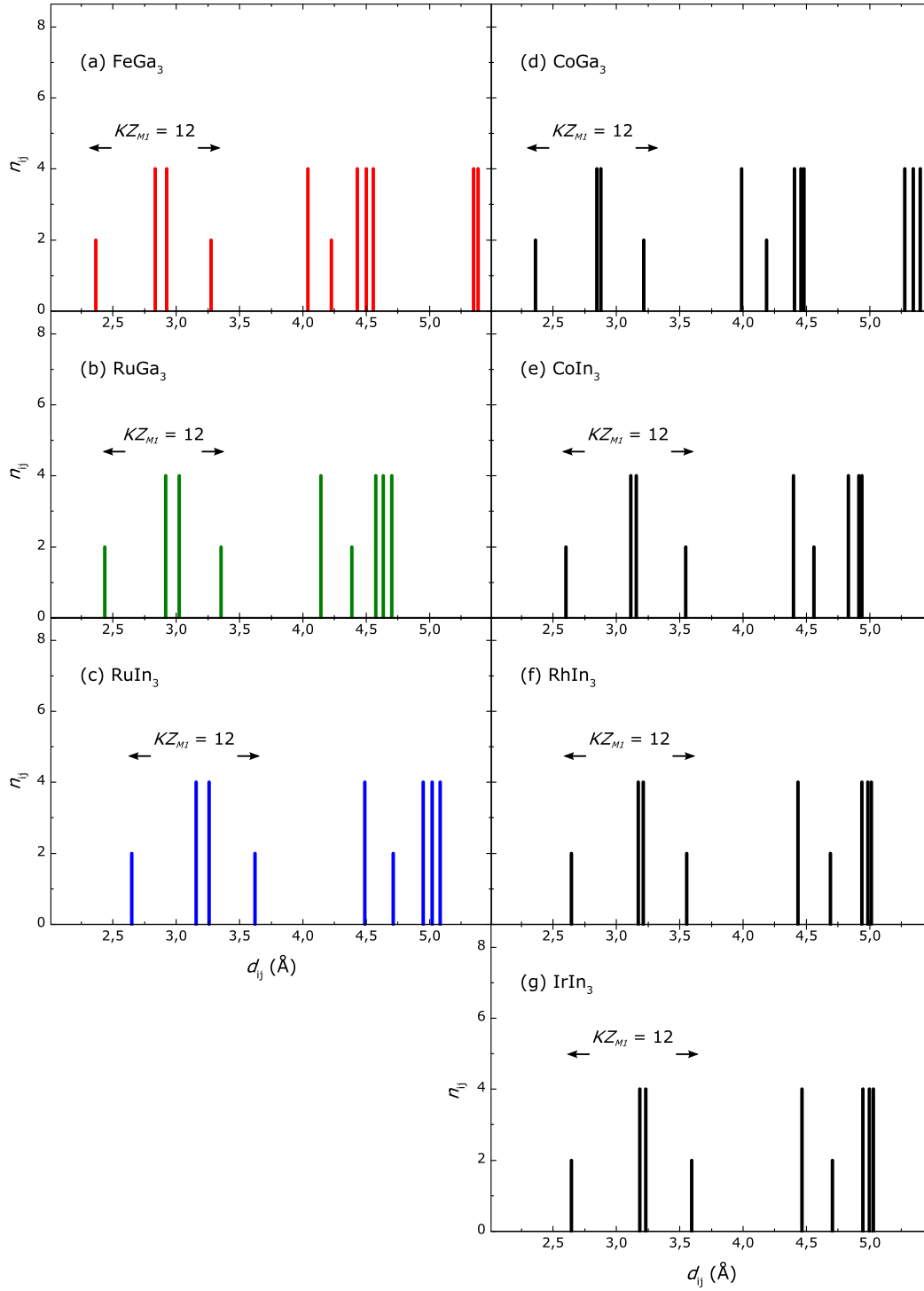


Abbildung 3.3.: Auftragung der Abstandshäufigkeiten  $n_{ij}$  gegen die Abstände  $d_{ij}$  für Atome  $M1$  in  $TM_3$ -Verbindungen mit der Zusammensetzung  $T(M1M_2)_3$  und Ermittlung der entsprechenden Koordinationszahl  $KZ_{M1}$ . Dabei entspricht  $M1$  der Lage  $4c$  und  $M2$  entspricht der Lage  $8j$  in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$ .

## 3.2. Einkristallzucht von $\text{RuIn}_3$

Die Messung der TE Eigenschaften von Einkristallen erlaubt Rückschlüsse auf den Einfluss des Gefüges, wenn die Eigenschaften des entsprechenden polykristallinen Materials bekannt sind. Das Gefüge eines polykristallinen Materials besteht aus unterschiedlich großen Bereichen (Korngrößen), in denen die Kristallite verschieden orientiert sind. Dadurch entstehen an den Korngrenzen verschiedene Defekte, wie z. B. Fehlstellen, Verspannungen, Versetzungen. Diese extrinsischen Effekte beeinflussen die TE Eigenschaften eines Materials. In Einkristallen der entsprechenden Verbindung werden diese Einflüsse unterdrückt und damit sind die intrinsischen Eigenschaften einer Verbindung messbar.

### 3.2.1. Chemische Charakterisierung

Aus der Literatur ist eine Anweisung zur Kristallzucht von  $\text{RuIn}_3$  im In-Fluss bekannt [50]. Im Laufe der Arbeit kam eine weitere leicht veränderte Synthesevorschrift hinzu [51]. Mit beiden bekannten Methoden und weiteren Variationen konnten keine ausreichend großen Einkristalle zur Bestimmung der TE Eigenschaften hergestellt werden (siehe dazu Tab. A.2 im Anhang). Zur Messung der TE Eigenschaften bei hohen Temperaturen oberhalb 300 K sind Einkristalle von mindestens 6 mm Länge nötig.

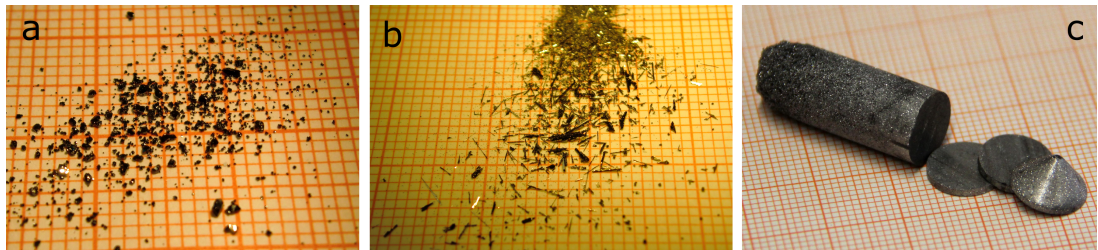


Abbildung 3.4.:  $\text{RuIn}_3$ -Kristalle nach verschiedenen Methoden: (a) Einkristalle nach Zucht im In-Fluss ( $\text{Ru}:\text{In} = 1:20$ ) und Waschen mit verdünnter Salzsäure ( $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ), (b) Einkristalle nach Zucht mit Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru}:\text{In} = 1:20$ ) und Waschen mit verdünnter Salzsäure und (c) Polykristall nach Zucht mit Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru}:\text{In} = 1:3$ ) und Scheiben zur Messung der thermischen Diffusivität.

Exemplarisch sind einige der synthetisierten Kristalle in Abb. 3.4 gezeigt. Alternativ zur Kristallzucht von  $\text{RuIn}_3$  aus dem In-Fluss wurde ein modifiziertes Bridgman-Verfahren angewandt. Mit diesem Verfahren konnten Kristalle verschiedener Größe synthetisiert werden. Bei gleicher Ausgangszusammensetzung ( $\text{Ru}:\text{In} = 1:20$ ) sind die Kristalle nach Zucht im In-Fluss (Vgl. Abb. 3.4a) etwas kleiner als nach Zucht mit dem Bridgman-Verfahren (Vgl. Abb. 3.4b). Das überschüssige In wurde nach der Synthese durch ver-

dünnte Salzsäure ( $\text{HCl:H}_2\text{O} = 1:1$ ) entfernt. Mit einem Ru:In-Verhältnis von 1:3 wurde im Bridgman-Ofen ein großer Polykristall gezogen, welcher in Abb. 3.4c zusammen mit zwei abgesägten Scheiben zur Messung der thermischen Diffusivität gezeigt ist. Für ein polykristallines Referenzmaterial, wurden Einkristalle (Bridgman, Ru:In = 1:20) im WC-Mörser fein gepulvert, gesiebt (Partikelgröße kleiner  $100\ \mu\text{m}$ ) und mit der SPS kompaktiert (siehe Abschnitt 2.1.4).

Tabelle 3.1.: Nominelles Ru:In-Verhältnis, Methode der Kristallzucht, verfeinerte Gitterparameter, Zellvolumen und chemische Zusammensetzung (WDXS) von  $\text{RuIn}_3$ -Kristallen. Zum Vergleich sind verfügbare Literatur-Daten der bekannten Synthesevorschriften zur Kristallzucht von  $\text{RuIn}_3$  angegeben.

Ru:In	Methode	$a\ (\text{\AA})$	$c\ (\text{\AA})$	$V\ (\text{\AA}^3)$	Chemische
					Zusammensetzung
1:20	In-Fluss	7,0000(1)	7,2473(2)	355,12(1)	$\text{Ru}_{1,007(7)}\text{In}_{2,993(13)}^1$
1:20	Bridgman	6,9991(1)	7,2464(2)	354,98(1)	$\text{Ru}_{1,012(4)}\text{In}_{2,988(8)}^1$
1:20	Bridgman + SPS	7,0000(2)	7,2468(5)	355,09(1)	$\text{Ru}_{1,012(4)}\text{In}_{2,988(8)}^2$
1:3	Bridgman	6,9991(1)	7,2463(2)	354,98(1)	$\text{Ru}_{1,013(4)}\text{In}_{2,987(7)}^2$
1:3	Fest-Flüssig-Reaktion [44]	7,003(1)	7,247(2)	355,41(1)	–
1:15	In-Fluss [50]	–	–	–	$\text{Ru}_{1,00(1)}\text{In}_{3,00(2)}^3$
1:20	In-Fluss [51]	6,9954(15)	7,2412(3)	354,35(1)	$\text{Ru}_{1,00(2)}\text{In}_{3,00(2)}^3$

<sup>1</sup> Einkristall, keine Nebenphase nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure ( $\text{HCl:H}_2\text{O} = 1:1$ )

<sup>2</sup> Polykristallin, Benetzung der Korngrenzen mit In

<sup>3</sup> EDXS-Messung

Unabhängig von der Präparationsmethode zeigen alle Röntgenpulveraufnahmen der untersuchten Proben ausschließlich  $\text{RuIn}_3$ -Reflexe und konnten mit der tetragonalen Zelle der  $\text{FeGa}_3$ -Struktur (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) indiziert werden. Die verfeinerten Gitterparameter sind im Rahmen von drei Standardabweichungen gleich (siehe Tab. 3.1). Sie korrespondieren mit verfügbaren Daten von  $\text{RuIn}_3$ -Einkristallen aus der Literatur [44], wobei die Abweichung zu [51] vermutlich aus der dort angegebenen standardlosen Bestimmung der Gitterparameter resultiert. Die Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Gitterparameter des In-reichen Teil des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$  mit  $a = 6,9995(1)\ \text{\AA}$  bzw.  $c = 7,2471(2)\ \text{\AA}$  (Probe  $\text{Ru}_{0,53}\text{In}_3$  in Tab. 3.2). Dieser Fakt

ist für die Ausgangszusammensetzung  $\text{Ru:In} = 1:20$  zu erwarten. Die chemische Zusammensetzung ist unabhängig von der Präparationsmethode für die Einkristalle und die polykristallinen Materialien im Rahmen einer einfachen Standardabweichung gleich (siehe Tab. 3.1). Innerhalb einer dreifachen Standardabweichung kann für alle Proben die ideale Stöchiometrie  $\text{Ru:In} = 1:3$  angenommen werden.

Repräsentative Aufnahmen des Gefüges sind in Abb. 3.5 zusammengefasst. Nach Einkristallzucht im In-Fluss ( $\text{Ru:In} = 1:20$ ) und anschließender Behandlung mit Salzsäure ist ein kompakter Einkristall ohne Einschlüsse zu beobachten (siehe Abb. 3.5a-b). Diese Einkristalle wiesen eine maximale Größe von weniger als 1 mm auf und waren deshalb für die Messung der TE Eigenschaften ungeeignet. Nach Zucht mit dem Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru:In} = 1:20$ ) und anschließender Behandlung mit Salzsäure wurden nadelförmige Einkristalle von  $\text{RuIn}_3$  ohne Einlagerungen erhalten (siehe Abb. 3.5c-d). Die geringe Größe der Einkristalle erlaubte keine Bestimmung der TE Eigenschaften. Die Messung des elektrischen Widerstands bei tiefen Temperaturen unterhalb RT scheiterte, da die Kristalle für eine optimale Kontaktierung zu klein waren. Um ein polykristallines Referenzmaterial zu erhalten, wurden fein gepulverte Einkristalle des vorherigen Bridgman-Versuchs ( $\text{Ru:In} = 1:20$ ) mit einer definierten Korngröße von kleiner  $100\text{ }\mu\text{m}$  mit der SPS kompaktiert. Gefügebilder dieser polykristallinen Probe sind in Abb. 3.5e-f dargestellt und bestätigen die gute Verdichtung von 91,3% der theoretischen Dichte. Im polarisierten Licht ist eine homogene Verteilung der Korngrößen mit einer deutlichen Benetzung der Korngrenzen mit elementarem Indium zu erkennen, obwohl die Einkristalle vor der SPS-Kompaktierung mit verdünnter Salzsäure behandelt wurden (siehe Abb. 3.5e). Während des SPS-Versuchs kommt es lokal zu einer starken Erwärmung an den Korngrenzen der kleinen  $\text{RuIn}_3$ -Partikel. Vermutlich bewirkt dieser lokal hohe Energieeintrag an den kleinen Partikeln eine Zersetzung, wodurch elementares Indium ausgeschieden wird. Elementares Ru oder Ru-reichere Nebenphasen wurden dennoch nicht gefunden. Aufgrund dieser Beobachtung wird metallisches Verhalten des elektrischen Widerstands dieser Probe erwartet. Nach Kristallzucht mit dem Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru:In} = 1:3$ ), wurden aus dem erhaltenen Polykristall zwei Scheiben zur Messung der thermischen Diffusivität abgetrennt. Die Aufnahmen in Abb. 3.5g-h zeigen das Gefüge des Schnittrestes aus Abb. 3.4c. Es ist kein kompakter Einkristall zu erkennen. Das Gefüge mit regelmäßigen  $\text{RuIn}_3$ -Kristallen kleiner  $100\text{ }\mu\text{m}$  ist deutlich von elementarem Indium umgeben (siehe Abb. 3.5g). Die schwarzen Bereiche in Abb. 3.5h wurden als Hohlräume identifiziert. Elementares Ru oder Ru-reichere Nebenphasen wurden nicht nachgewiesen. Die Ursache der In-Ausscheidungen kann in den unterschiedlichen Dichten von Ru ( $12,36\text{ g cm}^{-3}$ ) im Vergleich mit In ( $7,29\text{ g cm}^{-3}$ ) und  $\text{RuIn}_3$  ( $8,33\text{ g cm}^{-3}$ ) liegen [33]. Dieser Gradient



kann eine Separation erzeugen und einen leichten In-Überschuss im oberen Teil des Regulus indizieren. In beiden polykristallinen Proben wurde durch Untersuchungen des Gefüges freies Indium nachgewiesen. Dies erklärt den vergleichbaren Gitterparameter mit dem In-reichen Teil des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$  (Vgl. Tab. 3.2).

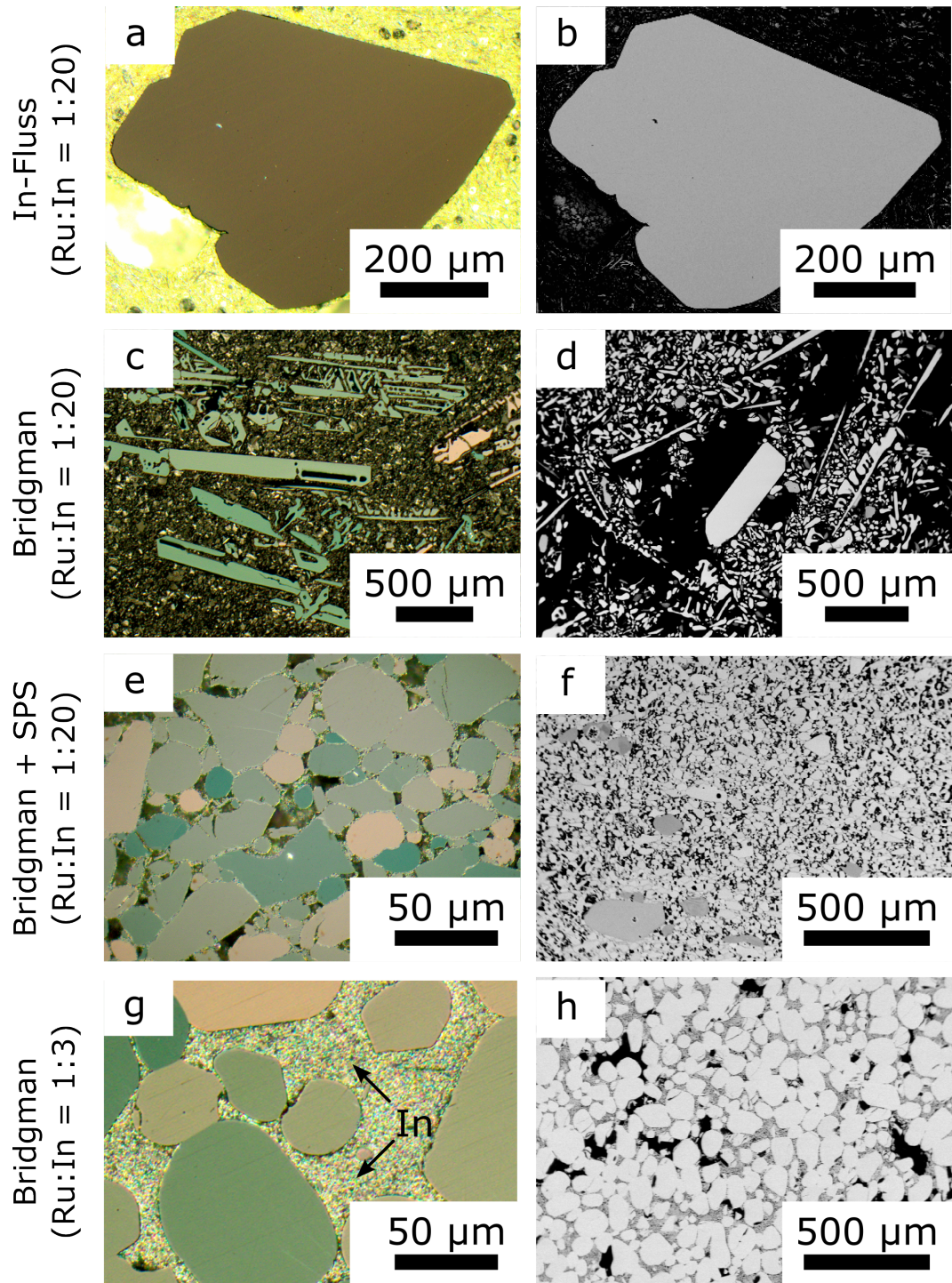


Abbildung 3.5.: Gefüge von  $\text{RuIn}_3$ : (a, b) Einkristalle nach Zucht im In-Fluss ( $\text{Ru:In} = 1:20$ ), (c, d) Einkristalle nach Zucht mit Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru:In} = 1:20$ ), (e, f) polykristallines Material von gepulverten Einkristallen (Bridgman,  $\text{Ru:In} = 1:20$ ) und anschließender SPS-Verdichtung und (g, h) Polykristall nach Zucht mit Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru:In} = 1:3$ ). Gezeigt sind Aufnahmen im polarisierten Licht auf der linken Seite und Rückstreuelektronenbilder auf der rechten Seite.

### 3.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Aus einem Polykristall (Bridgman,  $\text{Ru:In} = 1:3$ ) wurden zwei Scheiben zur Messung der thermischen Diffusivität abgetrennt. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 3.6 dargestellt. Für beide Kurven ist ein deutlicher Sprung bei 423 K zu erkennen, welcher gut mit dem Schmelzpunkt von Indium korreliert [33]. Das freie Indium durchzieht die Probe vollständig. Nach dieser Messung wurden keine weiteren Untersuchungen an diesem Material durchgeführt.

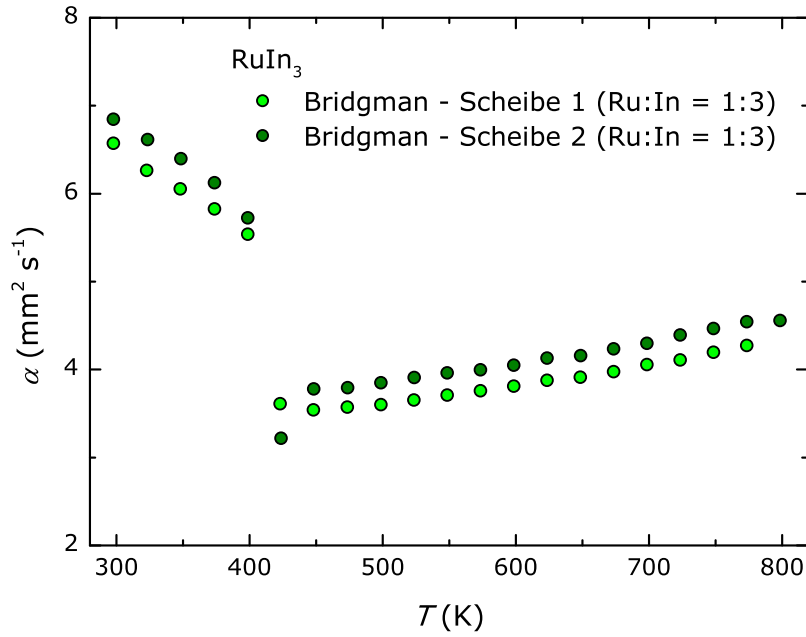


Abbildung 3.6.: Thermische Diffusivität in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{RuIn}_3$ . Die Abtrennung der zwei Scheiben erfolgte von einem Polykristall, der mit dem Bridgman-Verfahren präpariert wurde.

Der elektrische Widerstand des polykristallinen Materials, welches aus gepulverten Einkristallen (Bridgman,  $\text{Ru:In} = 1:20$ ) hergestellt wurde, ist in Abb. 3.7 dargestellt. Über den gesamten Temperaturbereich ist metallisches Verhalten zu beobachten. Die Ursache liegt in der durchgehenden Benetzung der Korngrenzen mit metallischem Indium. Somit kann diese Probe nicht als polykristallines Referenzmaterial genutzt werden.

Mit den angewandten Methoden und Zusammensetzungen zur Kristallzucht von  $\text{RuIn}_3$  konnten im Rahmen dieser Arbeit keine Einkristalle mit einer Länge größer als 6 mm gezüchtet und somit keine vergleichenden Analysen mit polykristallinen Proben von  $\text{RuIn}_3$  vorgenommen werden.

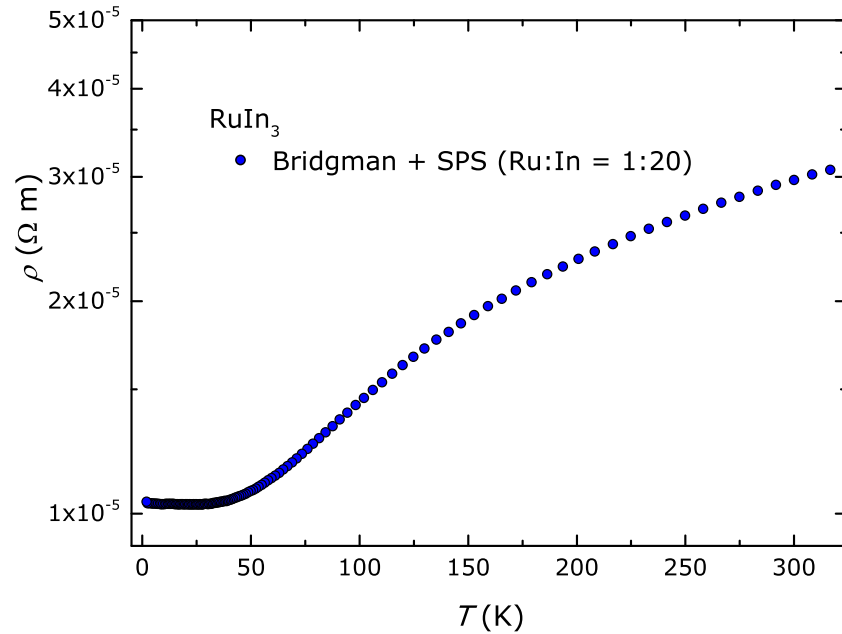


Abbildung 3.7.: Elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur für polykristallines  $\text{RuIn}_3$  nach SPS-Behandlung von gepulverten Einkristallen. Die metallografische Analyse zeigte metallisches Indium auf den Korngrenzen.

### 3.3. Polykristallines $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ , $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ und $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$

#### 3.3.1. Präparation und Homogenitätsbereich von $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$

##### Synthese und chemische Charakterisierung von $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$

Da zu Beginn dieser Arbeit lediglich Daten zum elektrischen Widerstand und zur Wärmekapazität von nicht chemisch charakterisierten  $\text{RuIn}_3$ -Einkristallen bei tiefen Temperaturen verfügbar waren [45], wurde das Hauptaugenmerk zunächst auf die Synthese von einphasigem polykristallinem  $\text{RuIn}_3$  und seinen Substitutionsvarianten gelegt. Dafür musste die optimale Präparationstemperatur gefunden werden, was mit Hilfe von DTA-Messungen von Reaktionsmischungen mit Ru:In-Verhältnissen von 3:1, 1:1 und 1:3 realisiert wurde. Der gemessene Wärmefluss in Abhängigkeit von der Temperatur für die Modellreaktion  $\text{Ru} + 3\text{In} \rightarrow \text{RuIn}_3$  ist in Abb. 3.8 gezeigt. Das erste endotherme Signal bei 430(5) K kennzeichnet den Schmelzpunkt von Indium. Danach reagiert das flüssige Indium mit dem festen Ruthenium ab ca. 695(5) K. Das gebildete  $\text{RuIn}_3$  zersetzt sich peritektisch ab 1345(10) K und zeigt eine etwas höhere Liquidustemperatur von 1355(10) K, was mit einer DTA-Messung im geschlossenen Ta-Tiegel bestätigt werden konnte (siehe Einschub in Abb. 3.8). Das abrupte Abfallen der Basislinie bei Tempe-

raturen über 1300 K wird mit dem Abdampfen von Indium in Verbindung gebracht. Angefertigte Röntgenpulverdiffraktogramme der thermisch analysierten Proben zeigen  $RuIn_3$  und etwas Ru als Nebenphase (siehe Abb. A.1 im Anhang). Die in der Literatur früher berichtete Phase  $Ru_3In$  [42] konnte in keiner der abreagierten Mischungen ( $Ru:In = 3:1, 1:1, 1:3$ ) mittels Röntgenpulverdiffraktometrie nachgewiesen werden. Aufgrund der erhaltenen Informationen nach Auswertung der DTA-Messung wurden 973 K als geeignete Reaktionstemperatur gewählt, da die Verbindungsbildung weit unterhalb dieser Temperatur abläuft und die Zersetzung von  $RuIn_3$  später eintritt.

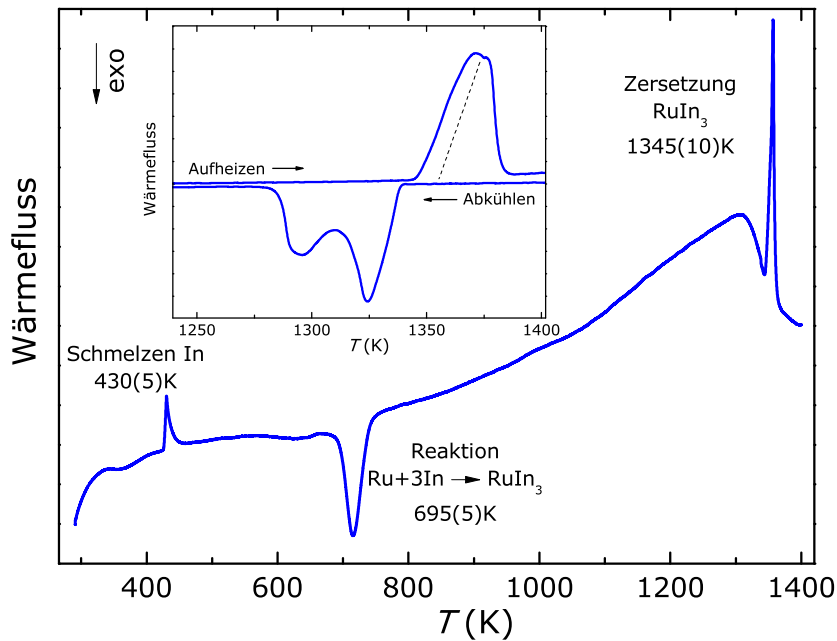


Abbildung 3.8.: DTA-Messung einer Modellreaktion  $Ru + 3In \rightarrow RuIn_3$  mit gekennzeichneten Anfangstemperaturen der endo- bzw. exothermen Signale. Der Einschub zeigt eine DTA-Messung im geschlossenen Ta-Tiegel von phasenreinem  $RuIn_3$  zur Auflösung des Verhaltens oberhalb von 1300 K.

Die Synthese wurde darauffolgend unter gleichen Bedingungen im größeren Maßstab durchgeführt (Probenmenge bis zu 1 g). Die anschließende Verdichtung mittels SPS lieferte Presslinge mit einer Dichte von bis zu 98 % des theoretischen Wertes. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen einphasige Proben, welche mit der tetragonalen Zelle der  $FeGa_3$ -Struktur ( $P4_2/mnm$ ) indiziert wurden (siehe Abb. 3.9), wobei die verfeinerten Gitterparameter der binären Spezies gut mit Literatur-Werten [42, 44, 51, 52] übereinstimmen (siehe Tab. 3.2).

Da es weder Berichte über das binäre Phasendiagramm In–Ru [53], noch über einen

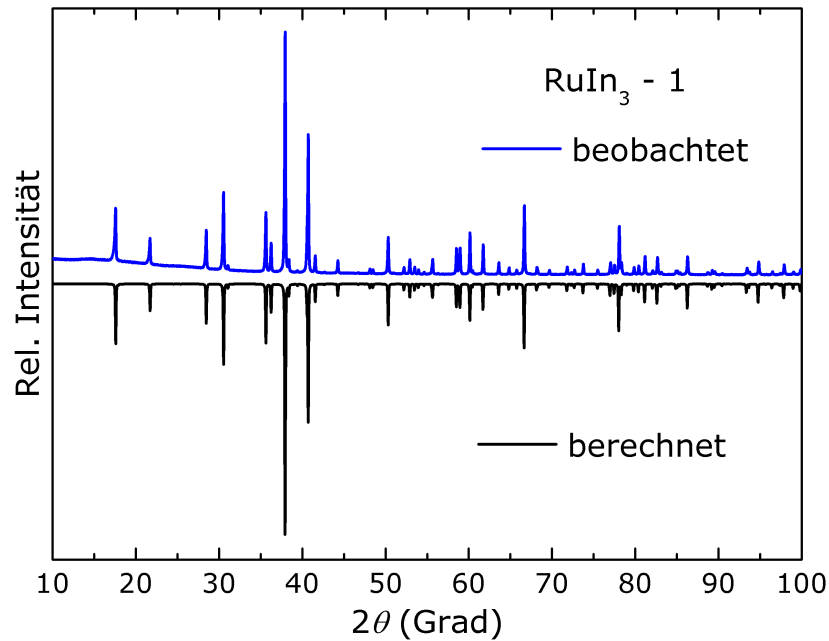


Abbildung 3.9.: Röntgenpulverdiffraktogramm einer Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{RuIn}_3$  nach einer Fest-Flüssig-Reaktion mit anschließender SPS-Behandlung (oben) im Vergleich mit dem theoretisch berechneten Beugungsbild (unten,  $P4_2/mnm$ , Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung).

möglichen Homogenitätsbereich der Verbindung  $\text{RuIn}_3$  gibt, wurde dieser folglich untersucht. Die Röntgenpulveraufnahmen zeigen für die Ru-reiche Seite das binäre  $\text{RuIn}_3$  als Hauptphase und elementares Ruthenium als Nebenphase. Die früher berichtete Phase  $\text{Ru}_3\text{In}$  wurde nicht gefunden, da sie vermutlich metastabil ist [42]. Für die In-reiche Seite war erst nach Entfernung des Indiums durch verdünnte Salzsäure die Präparation einer Pulveraufnahme möglich, so dass die Aufnahme nur binäres  $\text{RuIn}_3$  zeigt. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tab. 3.2 aufgeführt und unterscheiden sich leicht im  $c$ -Parameter. Die  $a$ -Parameter sind im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich.

Die Gefügebilder der Proben zur Untersuchung des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$  sind in Abb. 3.10a-c dargestellt. Bei stöchiometrischem Ansatz (siehe Abb. 3.10a) zeigt sich eine homogene, feinkörnige Mikrostruktur ohne Verunreinigungen. Die Probe der In-reichen Seite ( $\text{Ru}_{0,53}\text{In}_3$ , Abb. 3.10b) wurde vor der SPS-Behandlung mit verdünnter Salzsäure gewaschen und weist keine Verunreinigungen von nicht-reagiertem Material oder Nebenphasen auf. Die Untersuchung des Gefüges der Probe der Ru-reichen Seite ( $\text{Ru}_{1,62}\text{In}_3$ , Abb. 3.10c) zeigt Verunreinigungen von nicht-reagiertem Ru. Die unabhängige Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels WDXS bestätigt diesen Trend:



Die Probe auf der Ru-reichen Seite zeigt den größten Gehalt an Ruthenium, während die Probe auf der In-reichen Seite den kleinsten Ru-Gehalt liefert und die Probe mit stöchiometrischem Ansatz zwischen beiden Werten liegt. Dies weist auf einen Homogenitätsbereich hin, welcher durch unterschiedliche Besetzungen der Ru-Position hervorgerufen werden könnte.

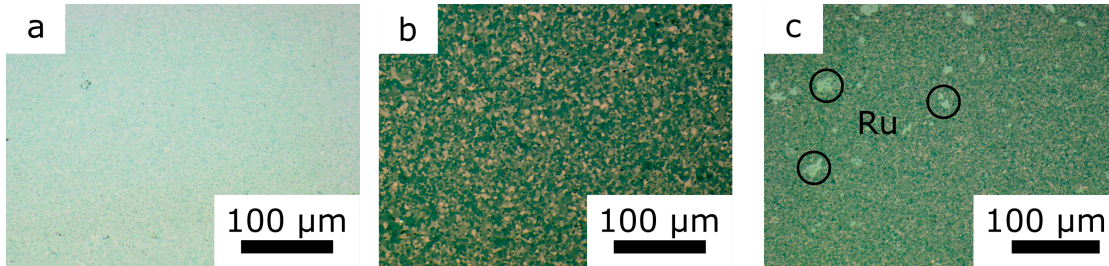


Abbildung 3.10.: Gefüge von polykristallinem  $RuIn_3$  nach SPS in polarisiertem Licht: (a)  $RuIn_3$ , (b)  $Ru_{0,53}In_3$  und (c)  $Ru_{1,62}In_3$ .

### Synthese und chemische Charakterisierung von $RuIn_{3-x}Sn_x$ und $RuIn_{3-x}Zn_x$

Die Substitutionselemente Sn und Zn wurden aus chemischen und TE Gesichtspunkten als vielversprechend eingestuft, da sie zum Einen die nächsten Nachbarn im Periodensystem der Elemente sind und zum Anderen einen Elektronen-Überschuss (Sn) bzw. -Mangel (Zn) im Vergleich zu In aufweisen. Aufgrund der elektronischen Struktur von  $RuIn_3$  mit relativ kleiner Bandlücke [40, 45] wurden bewusst kleine Substitutionskonzentrationen von Zinn und Zink gewählt (siehe Tab. 3.2).

Die metallografische Analyse der synthetisierten  $RuIn_{3-x}Zn_x$ -Proben zeigt kleine Verunreinigungen von ZnO und nicht-reagiertem elementarem Ru, welches für die Proben  $RuIn_{2,950}Zn_{0,050}$  (siehe Abb. 3.12f) und  $RuIn_{2,900}Zn_{0,100}$  (siehe Abb. 3.12h) gezeigt ist. Diese Sauerstoffverunreinigung stammt aus Verunreinigungen der Ausgangsstoffe. Die chemische Analyse der Edukte zeigt einzig für Ruthenium einen messbaren Sauerstoffgehalt von  $\omega(O) = 0,51(1)$  Masse-%. Da unter den untersuchten Bedingungen im binären System O–Ru die Bildung von festem  $RuO_2$  gegenüber dem thermodynamisch stabilen, flüchtigen  $RuO_4$  bevorzugt ist, kann der Gehalt der oxidischen Verunreinigung im verwendeten Ru-Pulver berechnet werden (Vgl. Gleichung 3.1) [54, 55]. Der hohe Oxidgehalt im Ru-Pulver  $\omega(RuO_2) = 4,49$  Masse-% wurde durch eine Röntgenpulveraufnahme des käuflich erworbenen Ru-Pulver bestätigt, welche neben den Reflexen für Ru deutlich eine Nebenphase zeigt, die  $RuO_2$  zugeordnet werden kann (siehe Abb. 3.18).

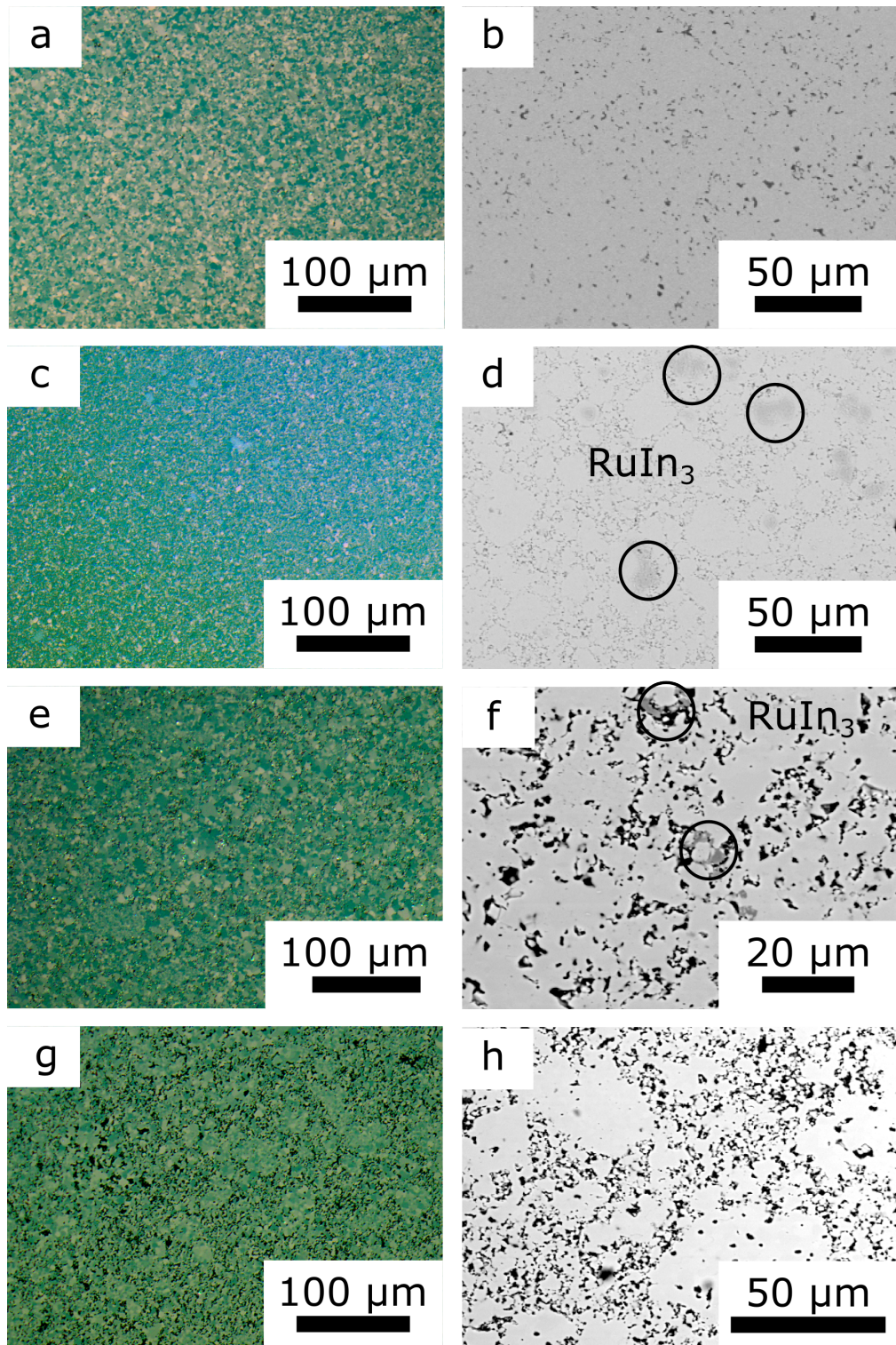


Abbildung 3.11.: Gefüge von polykristallinen Proben  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Sn}_{0,010}$  (a, b),  $\text{RuIn}_{2,975}\text{Sn}_{0,025}$  (c, d),  $\text{RuIn}_{2,950}\text{Sn}_{0,050}$  (e, f) und  $\text{RuIn}_{2,900}\text{Sn}_{0,100}$  (g, h) nach SPS. Gezeigt sind Abbildungen im polarisierten Licht auf der linken Seite und Rückstreuelektronenbilder auf der rechten Seite.



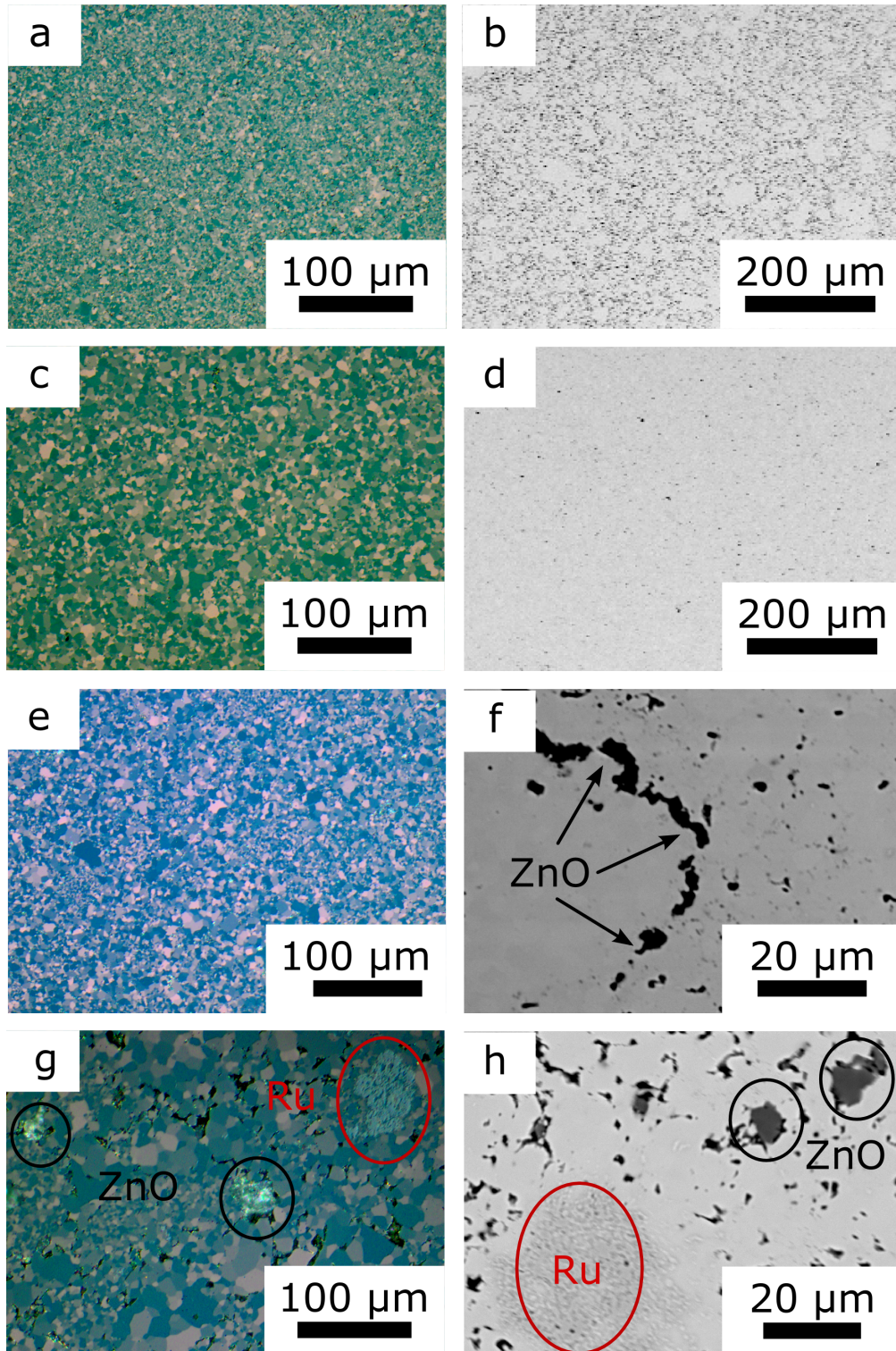


Abbildung 3.12.: Gefüge von polykristallinen Proben  $RuIn_{2,990}Zn_{0,010}$  (a, b),  $RuIn_{2,975}Zn_{0,025}$  (c, d),  $RuIn_{2,950}Zn_{0,050}$  (e, f) und  $RuIn_{2,900}Zn_{0,100}$  (g, h) nach SPS. Gezeigt sind Abbildungen im polarisierten Licht auf der linken Seite und Rückstreuungsbilder auf der rechten Seite.

Tabelle 3.2.: Gitterparameter, Zellvolumen und experimentelle Zusammensetzung gemessen mittels WDXS für  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ . Zum Vergleich sind die verfügbaren Daten für polykristalline  $\text{RuIn}_3$ -Spezies angegeben.

Nominelle Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Experimentelle Zusammensetzung
$\text{Ru}_{0,53}\text{In}_3$	6,9995(1)	7,2471(2)	355,06(1)	$\text{Ru}_{0,975(5)}\text{In}_{3,02(4)}$
$\text{RuIn}_{3-1}$	6,9980(2)	7,2440(3)	354,75(1)	$\text{Ru}_{0,978(5)}\text{In}_{3,02(4)}$
$\text{RuIn}_{3-2}^*$	6,9992(2)	7,2462(3)	354,98(1)	$\text{Ru}_{0,975(5)}\text{In}_{3,01(4)}$
$\text{Ru}_{1,62}\text{In}_3$	7,0001(1)	7,2442(2)	354,98(1)	$\text{Ru}_{0,980(5)}\text{In}_{3,02(4)}$
$\text{RuIn}_{2,990}\text{Sn}_{0,010}$	7,0000(1)	7,2449(2)	355,00(1)	$\text{Ru}_{0,982(3)}\text{In}_{3,00(4)}\text{Sn}_{0,022(1)}$
$\text{RuIn}_{2,975}\text{Sn}_{0,025}$	6,9983(2)	7,2380(4)	354,49(1)	$\text{Ru}_{0,999(4)}\text{In}_{2,96(3)}\text{Sn}_{0,045(1)}$
$\text{RuIn}_{2,950}\text{Sn}_{0,050}$	6,9982(2)	7,2351(3)	354,34(1)	$\text{Ru}_{0,983(3)}\text{In}_{2,95(4)}\text{Sn}_{0,063(1)}$
$\text{RuIn}_{2,900}\text{Sn}_{0,100}$	7,0032(1)	7,2277(2)	354,48(1)	$\text{Ru}_{0,982(3)}\text{In}_{2,91(4)}\text{Sn}_{0,113(1)}$
$\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$	6,9997(1)	7,2471(2)	355,08(1)	$\text{Ru}_{0,992(7)}\text{In}_{3,01(1)}$
$\text{RuIn}_{2,975}\text{Zn}_{0,025}$	6,9998(2)	7,2462(4)	355,04(1)	$\text{Ru}_{0,987(4)}\text{In}_{3,00(1)}\text{Zn}_{0,010(1)}$
$\text{RuIn}_{2,950}\text{Zn}_{0,050}$	6,9994(2)	7,2428(4)	354,84(1)	$\text{Ru}_{0,988(6)}\text{In}_{2,99(4)}\text{Zn}_{0,018(1)}$
$\text{RuIn}_{2,900}\text{Zn}_{0,100}$	6,9990(3)	7,2403(5)	354,67(1)	$\text{Ru}_{1,006(4)}\text{In}_{2,97(1)}\text{Zn}_{0,023(1)}$
$\text{RuIn}_3$ [42]	6,99(3)	7,24(0)	353,75(6)	–
$\text{RuIn}_3$ [44]	7,003(1)	7,247(2)	355,41(1)	–
$\text{RuIn}_3$ [52]	6,9983(3)	7,2440(4)	354,78(1)	–

\* Die Präparation erfolgte mit gereinigtem Ru (für Details siehe 3.3.5).

$$\frac{\omega(\text{O})}{\omega(\text{RuO}_2)} = \frac{M(\text{O})}{M(\text{RuO}_2)} \quad (3.1)$$

Das vorhandene Oxid und sein chemisches Verhalten muss zur Interpretation der Gitterparameter der Proben von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  und seiner Substitutionsvarianten herangezogen werden, welche in Tab. 3.2 zusammengefasst sind. Obwohl der Gitterparameter  $a$  in allen Proben praktisch unverändert bleibt, verkleinert sich der  $c$ -Parameter in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  mit steigender Substitutionskonzentration, was mit den kleineren Atomradien von Sn (140,5 pm) und Zn (133,2 pm) im Vergleich mit In (162,6 pm) erklärt werden

kann [33]. Dieses Verhalten entsteht durch eine bevorzugte Besetzung der In1-Lage mit Sn oder Zn bei kleiner Substitutionskonzentration. Nur die In1-Position hat kürzere Abstände in  $c$ -Richtung verglichen mit der  $a$ -Richtung, was zu einem empfindlicheren Verhalten für den Gitterparameter  $c$  bei kleinen Substitutionskonzentrationen führt. Dies wurde bereits an Einkristallen der festen Lösung  $\text{IrIn}_{3-x}\text{Mg}_x$  experimentell bestätigt, wobei  $\text{IrIn}_3$  isotyp zu  $\text{RuIn}_3$  ist [56].

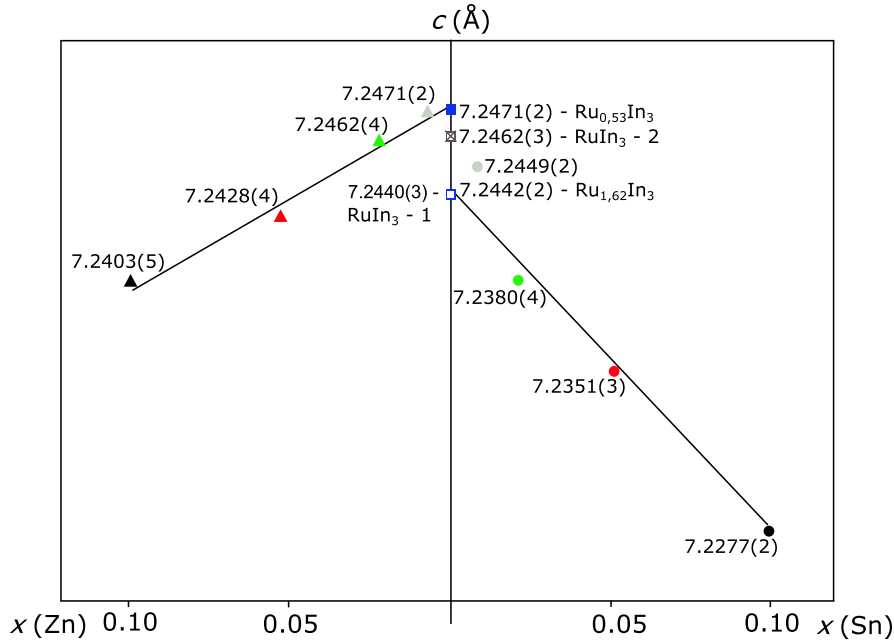
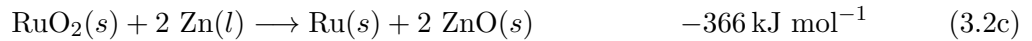
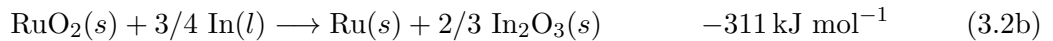
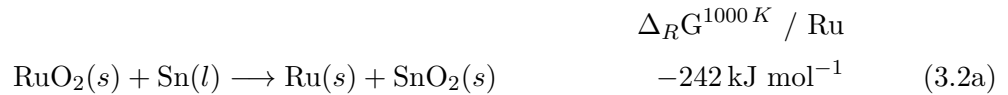


Abbildung 3.13.: Gitterparameter  $c$  als Funktion der Substitutionskonzentration für  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ .

Eine Auftragung des sich ändernden  $c$ -Parameters gegen die Substitutionskonzentration offenbart einen Unterschied zwischen den Substitutionsreihen: Eine Extrapolation des  $c$ -Gitterparameters auf  $x \rightarrow 0$  für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  führt zum Gitterparameter des Ru-reichen Teils des Homogenitätsbereichs von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ , während  $c$  für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  am In-reichen Teil endet (Vgl. Abb. 3.13). Diese Verschiebung kann mit der unterschiedlichen Reduktionsaktivität der an der Gesamtreaktion beteiligten Elemente In, Sn und Zn in Bezug auf  $\text{RuO}_2$  erklärt werden. Aus thermodynamischer Sicht können Zn, In und Sn das vorhandene Oxid bis zur Reaktionstemperatur von 973 K und darüber hinaus reduzieren, wobei zusätzlich eine gute Verfügbarkeit der Elemente durch die niedrigen Schmelzpunkte von 429 K (In), 505 K (Sn) und 693 K (Zn) gewährleistet ist [33]. Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung wurden die freien Reaktionsenthalpien bei 1000 K für die möglichen Reduktionen errechnet (siehe Gleichungen 3.2). Aus diesen geht her-

vor, dass die Reduktion des  $\text{RuO}_2$  mit In gegenüber der mit Sn bevorzugt abläuft, da  $\Delta_R G$  kleiner ist. Dadurch wird In zur Reduktion verbraucht und steht für die Bildung der Hauptphase nicht mehr im ausreichenden Maße zur Verfügung.

Da die Proben  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  stöchiometrisch eingewogen wurden, bewirkt dieses Defizit von In ein Zusammentreffen mit dem Ru-reichen Teil des Homogenitätsbereichs von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  bei kleiner Substitutionskonzentration. Zum Anderen kann dadurch auch erklärt werden, dass der Gitterparameter  $c$  der Probe  $\text{RuIn}_{3-1}$  mit dem von  $\text{Ru}_{1.62}\text{In}_3$  zusammenfällt, da auch hier die  $\text{RuO}_2$ -Reduktion zu einem Unterschuss an In führt. Weiterhin zeigen die Berechnungen der Gleichungen 3.2, dass im System  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  in erster Linie Zn als Reduktionsmittel fungiert, da es eine günstigere freie Reaktionsenthalpie zeigt. Dies kann als Erklärung der Verschiebung der  $c$ -Gitterparameter der beiden Substitutionsreihen für  $x \rightarrow 0$  herangezogen werden, da im Falle von  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  ausreichend In zur Verbindungsbildung zur Verfügung steht, Zn zur  $\text{RuO}_2$ -Reduktion verbraucht wird und somit für  $x \rightarrow 0$  der Gitterparameter des In-reichen Teils von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  erreicht wird.



Das aufgestellte Modell wurde durch die Beobachtungen der Röntgenpulverdiffraktometrie und der metallografischen Analyse bestätigt. Zwar wurden in den Mikrostrukturen von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  weder  $\text{In}_2\text{O}_3$  noch  $\text{SnO}_2$  ( $\text{SnO}$ ) gefunden (siehe Abb. 3.10a-c und Abb. 3.11a-h), aber die Röntgenpulveraufnahmen der Sn-Substitutionsreihe zeigen sehr schwache und breite Reflexe der kubischen Modifikation von  $\text{In}_2\text{O}_3$ , die vermutlich kleine Körner ausbildet oder nur sehr schwach kristallisiert vorliegt (siehe Abb. A.3 im Anhang). Hingegen sind die Reflexe von  $\text{ZnO}$  in den Röntgenpulveraufnahmen der Zn-Proben besser zu identifizieren (Vgl. Abb. A.4 im Anhang). Die Messungen der WDXS zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der nominellen und experimentellen Konzentration an Sn in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . Demgegenüber ist der experimentelle Zn-Gehalt, verglichen mit der nominellen Einwaage, deutlich herabgesetzt. Für die Probe der nominellen Ausgangszusammensetzung  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$  konnte innerhalb der NWG der WDXS kein Zn-Einbau in die  $\text{RuIn}_3$ -Matrix nachgewiesen werden. In den Gefügen der Zn-substituierten Spezies lassen sich Körner von  $\text{ZnO}$  nachweisen, welche am deutlich-

sten in  $RuIn_{2,950}Zn_{0,050}$  und  $RuIn_{2,900}Zn_{0,100}$  sichtbar sind (siehe Abb. 3.12f+h). Generell zeigen die Substitutionsvarianten von  $RuIn_3$  mit Sn (siehe Abb. 3.11a-h) und Zn (siehe Abb. 3.12a-h) homogene, feinkörnige Gefüge. Für  $RuIn_{3-x}Sn_x$  ist lediglich in  $RuIn_{2,950}Sn_{0,050}$  (Abb. 3.11d) und  $RuIn_{2,900}Sn_{0,100}$  (Abb. 3.11f) eine Nebenphase in Form von unsubstituiertem  $RuIn_3$  zu identifizieren. Ansonsten wurde keine weitere Nebenphase detektiert. In den Gefügen von  $RuIn_{3-x}Zn_x$  zeigt sich nur in  $RuIn_{2,950}Zn_{0,050}$  (Abb. 3.12d) und  $RuIn_{2,900}Zn_{0,100}$  (Abb. 3.12f) eine Nebenphase. Dabei handelt es sich um das Reduktionsprodukt ZnO und nicht-reagiertes Ru. Die nicht-markierten, restlichen schwarzen Bereiche in Abb. 3.11a-h und Abb. 3.12a-h wurden als Löcher identifiziert.

### 3.3.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Da die in den synthetisierten Proben gefundenen Verunreinigungen nur in sehr geringem Ausmaß vorliegen, eignen sich die Materialien zur Bestimmung der TE Eigenschaften.

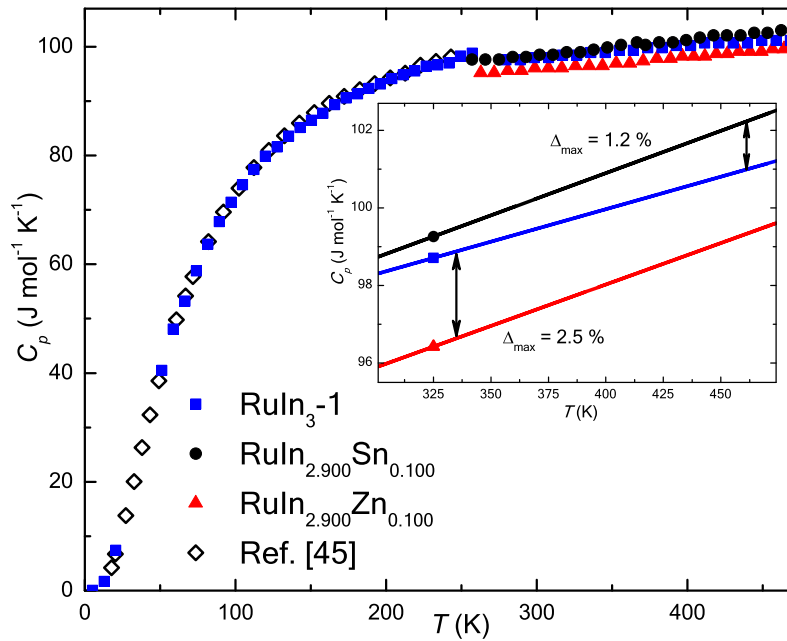


Abbildung 3.14.: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität von  $Ru_{1-y}In_3$  (Probe  $RuIn_3-1$ ),  $RuIn_{2,900}Sn_{0,100}$  und  $RuIn_{2,900}Zn_{0,100}$  im Vergleich mit TT-Daten [45]. Der Einschub zeigt eine lineare Anpassung der HT-Daten mit den größten Unterschieden zwischen der binären und den ternären Verbindungen.

Die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur für  $RuIn_3$  und den Substitutionsvarianten mit der höchsten Substitutionskonzentration  $RuIn_{2,900}Sn_{0,100}$  und

$\text{RuIn}_{2,900}\text{Zn}_{0,100}$  ist in Abb. 3.14 dargestellt. Die TT-Daten von  $\text{RuIn}_3$  stimmen sehr gut mit Einkristall-Daten überein [45]. Bei tiefen Temperaturen haben die Ladungsträger einen vernachlässigbaren Beitrag zur Wärmekapazität, was in guter Übereinstimmung mit dem halbleitenden Zustand und der niedrigen Ladungsträgerkonzentration von  $6,25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $n$ -Typ) aus Hall-Effekt-Messungen ist. Der Einschub in Abb. 3.14 zeigt Werte knapp über der Annäherung nach Dulong-Petit bei linearen Anpassungen der Daten über RT. Die maximalen Abweichungen zum binären  $\text{RuIn}_3$  von 1,2 % ( $\text{RuIn}_{2,900}\text{Sn}_{0,100}$ ) bzw. 2,5 % ( $\text{RuIn}_{2,900}\text{Zn}_{0,100}$ ) sind relativ klein und liegen innerhalb des Fehlers der Methode, weshalb für Berechnungen der thermischen Leitfähigkeit für die Substitutionsvarianten mit  $x = 0,010, 0,025$  und  $0,050$  die Daten der Stammverbindung benutzt wurden. In keiner der durchgeführten Messungen lassen sich Hinweise auf eine TT-Modifikation von  $\text{RuIn}_3$  finden, wie es für isostrukturelles  $\text{IrIn}_3$  berichtet ist [57, 58].

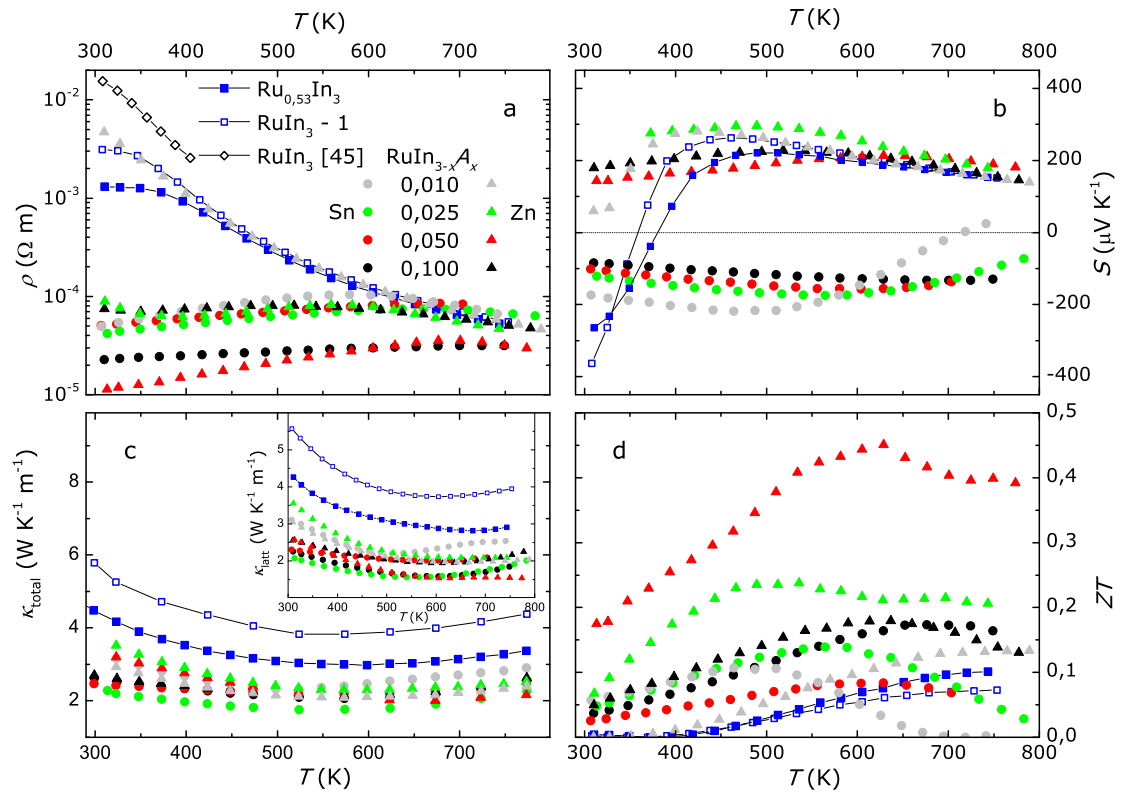


Abbildung 3.15.: Thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ .



Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ist in Abb. 3.15a dargestellt. Für binäres  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  lässt sich typisches Halbleiter-Verhalten erkennen. Nach einem kurzen Plateau um RT sinkt der Widerstand bei  $T \geq 350 \text{ K}$  um mehr als eine Größenordnung. Aus der Auftragung  $\ln \rho$  gegen  $T^{-1}$  (nicht gezeigt) lässt sich eine experimentelle Bandlücke von 0,45 eV errechnen, welche sehr gut mit Werten von 0,46 bzw. 0,51 eV für Einkristalle in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung übereinstimmen [45]. Im Einklang mit der elektronischen Zustandsdichte der Stammverbindung (siehe Abb. 3.16) resultiert eine Änderung von  $y$  in  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  in einer Reduktion des elektrischen Widerstands, weil sofort durch die (De-)Population der Zustände in Nähe des Fermi-Niveaus einer metallähnlicher Charakter induziert wird. Das zuerst berichtete metallische Verhalten der binären Verbindung könnte auf In-Rückstände auf der Probenoberfläche zurückzuführen sein [44]. Im Gegensatz zum halbleitenden Zustand in  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ , wird für alle Substitutionsvarianten (außer  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$ ) metallisches Verhalten beobachtet, welches durch eine konstante Erhöhung des elektrischen Widerstands mit steigenden Temperaturen gekennzeichnet ist. Diese Proben zeigen ein flaches temperaturabhängiges Maximum im Bereich 600-700 K, welches ein aktiviertes Verhalten für einen stark dotierten Halbleiter kennzeichnet. Bei erhöhten Temperaturen steigt die Unbeweglichkeit der Ladungsträger durch vermehrte Zusammenstöße, wodurch sich der elektrische Widerstand erhöht. Dies ist für alle substituierten  $\text{RuIn}_3$ -Proben bis ca. 600 K zu erkennen. Bei höheren Temperaturen als 600 K werden vermehrt Ladungsträger aus den Materialien thermisch freigesetzt und der elektrische Widerstand wird somit wieder vermindert. Ein klarer Trend in Abhängigkeit von Substitutionselement oder -konzentration ist nicht zu erkennen. Die Messung des elektrischen Widerstands der Probe  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$  bestätigt die Ergebnisse der WDXS: Im Vergleich zum Binären  $\text{RuIn}_3$ -1 ist kein Unterschied im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu erkennen, was auf die fehlende Substitution mit Zink hindeutet.

Eine Besonderheit der untersuchten Verbindungen, der substitutionsinduzierte Wechsel von Halbleiter- zu Metall-Verhalten, kann auch in der Auftragung des Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 3.15b deutlich beobachtet werden. Die vorher beschriebene günstige elektronische Zustandsdichte mit starken Steigungen am Fermi-Niveau wird durch die physikalische Messung bestätigt: Der Seebeck-Koeffizient von binärem  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  (Probe  $\text{RuIn}_3$ -1) zeigt konkurrierende Ladungsträgerarten mit hohen negativen ( $S_{\min} = -363(18) \mu\text{V K}^{-1}$  bei 308 K) und positiven ( $S_{\max} = 262(13) \mu\text{V K}^{-1}$  bei 461 K) Werten. Die hauptsächlichen Ladungsträger sind somit Elektronen bei Temperaturen unterhalb 360 K und Löcher bei Temperaturen oberhalb 360 K. Dieses Verhalten wird durch die chemische Substitution unterdrückt, welche ent-

weder zu Elektronen- (Sn) oder zu Loch-Leitung (Zn) in den substituierten Proben im gesamten untersuchten Temperaturbereich führt. Somit kann die Art der Ladungsträger gezielt zu  $n$ -Typ mit Sn oder  $p$ -Typ mit Zn eingestellt werden. Die absoluten Werte für die Seebeck-Koeffizienten sind relativ hoch:  $S_{\min} = -219(11) \mu\text{V K}^{-1}$  bei 464 K für  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Sn}_{0,010}$  und  $S_{\max} = 296(15) \mu\text{V K}^{-1}$  bei 490 K für  $\text{RuIn}_{2,975}\text{Zn}_{0,025}$ .

Die thermische Leitfähigkeit von  $\text{RuIn}_3$  und seiner Substitutionsvarianten ist praktisch temperaturunabhängig und zeigt ein flaches Minimum zwischen 500 und 600 K (siehe Abb. 3.15c). Im Allgemeinen ist für alle substituierten Proben eine Reduktion der thermischen Leitfähigkeit um fast 50 % im Vergleich zu  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  zu erkennen. Der kleine Anstieg der Werte aller Materialien bei  $T > 600$  K ist auf bipolare Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Löchern zurückzuführen [59]. Diese Annahme wird durch die flachen Wendepunktbereiche im elektrischen Widerstand oberhalb 500 K und im Seebeck-Koeffizient oberhalb 400 K unterstützt, welche im gleichen Temperaturbereich liegen [15]. Ähnliches Verhalten wurde in polykristallinen Proben  $\text{CoSb}_{2,95}\text{Te}_{0,05}$  beobachtet [60]. Die thermische Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch den Gitteranteil bestimmt, da der elektronische Anteil sehr klein ist, welcher durch das Wiedemann-Franz-Gesetz  $\kappa_{\text{el}} = L_0 T \rho^{-1}$  mit  $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$  abgeschätzt werden kann [61].

Der dimensionslose Gütewert  $ZT$  für  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  wurde berechnet und ist in Abb. 3.15d dargestellt. Die binäre Verbindung zeigt ein relativ geringes  $ZT$  von 0,07(2) bei 753 K, welches aber durch die höchste Substitution mit Sn in  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Sn}_{0,010}$  auf 0,17(4) bei 676 K erhöht werden kann. Deutlich effektiver ist aber eine Substitution mit Zn, denn in  $\text{RuIn}_{2,950}\text{Zn}_{0,050}$  werden Werte bis  $ZT_{\max} = 0,45(11)$  bei 629 K gemessen. Somit kann durch Zn-Substitution in  $\text{RuIn}_3$  eine Versechsfachung der TE Leistung erreicht werden.

#### 3.3.3. Bandstrukturberechnungen für $\text{RuIn}_3$ , $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ und $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$

Die in diesem Abschnitt beschriebenen theoretischen Rechnungen wurden durch Dr. Deepa Kasinathan und Dr. Helge Rosner durchgeführt. Sie gaben im Laufe der Arbeit entscheidende Impulse zum Verständnis der TE Eigenschaften dieser Verbindungsklasse, weshalb die Ergebnisse im Folgenden diskutiert werden.

Die berechnete elektronische Zustandsdichte für die stöchiometrische Verbindung  $\text{RuIn}_3$  (Abb. 3.16, für nähere Details siehe [62, 63]) ist ähnlich zu bereits publizierten Ergebnissen aus LMTO-Rechnungen [45]. Durch eine starke Hybridisierung zwischen den In  $5p$ - und Ru  $4d$ -Zuständen resultiert eine theoretische Bandlücke von 0,30 eV, welche sehr gut



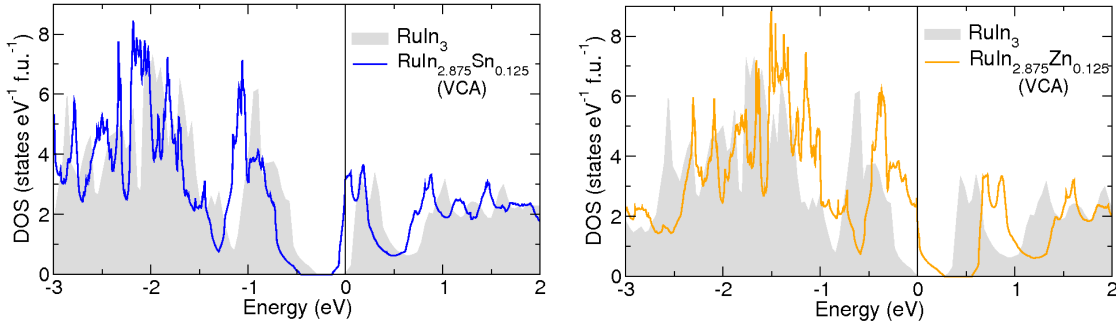


Abbildung 3.16.: Berechnete elektronische Zustandsdichten für  $\text{RuIn}_3$  im Vergleich mit  $\text{RuIn}_{2,875}\text{Sn}_{0,125}$  (links) und  $\text{RuIn}_{2,875}\text{Zn}_{0,125}$  (rechts) [62]. Das Fermi-Niveau ist durch die schwarze vertikale Linie gekennzeichnet.

mit der experimentellen Beobachtung von 0,45 eV übereinstimmt (siehe Abschnitt 3.3.2). Das Valenzband wird hauptsächlich durch Ru  $4d$ -Zustände dominiert, wobei nahe des Fermi-Niveaus Ru und In ähnliche Anteile zur Zustandsdichte beitragen. Durch eine Substitution in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  ändert sich dieses Verhalten nicht: Nahe des Fermi-Niveaus lässt sich ein rigid-band-Verhalten beobachten (siehe Abb. 3.16 links). Bei der untersuchten maximalen Substitutionskonzentration ( $x = 0,125$ ) zeigt sich keine signifikante Ladungsverteilung. Die zusätzlichen Ladungsträger füllen Zustände mit einer weniger starken Steigung in der elektronischen Zustandsdichte auf, was zu einer Reduktion des Seebeck-Koeffizienten führt. Durch eine Substitution in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  werden Elektronen aus dem Leitungsband entfernt und das Fermi-Niveau in eine Region mit geringerer Steigung der Zustände verschoben, was ebenfalls zu einer Reduktion des Seebeck-Koeffizienten führt (siehe Abb. 3.16 rechts). Diese Rechnungen stehen qualitativ im Einklang mit den experimentellen Messungen, welche mit steigender Substitutionskonzentration von Sn und Zn eine Reduktion der absoluten Werte vom Seebeck-Koeffizienten zeigen. Im Gegensatz dazu wurde in den geordneten Varianten  $\text{CoIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  und  $\text{CoGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $x = 0; 0,5$  und  $1,0$ ), welche isostrukturell mit  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  sind, kein rigid-band-Verhalten mehr beobachtet [38]. Kleinere Substitutionskonzentrationen ( $x \leq 0,5$ ) wurden nicht berichtet.

Auf Grundlage der diskutierten elektronischen Struktur wurden die elektronischen Eigenschaften der Substitutionsvarianten  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $0,010 \leq x \leq 0,100$ ) errechnet. Die theoretisch berechneten Seebeck-Koeffizienten sind in Abb. 3.17 links zusammengefasst. Für die  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ -Spezies zeigen sich qualitativ und quantitativ eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Seebeck-Koeffizienten. Die absoluten Werte sinken mit steigender Substitutionskonzentration. Hingegen ist der klare Trend für

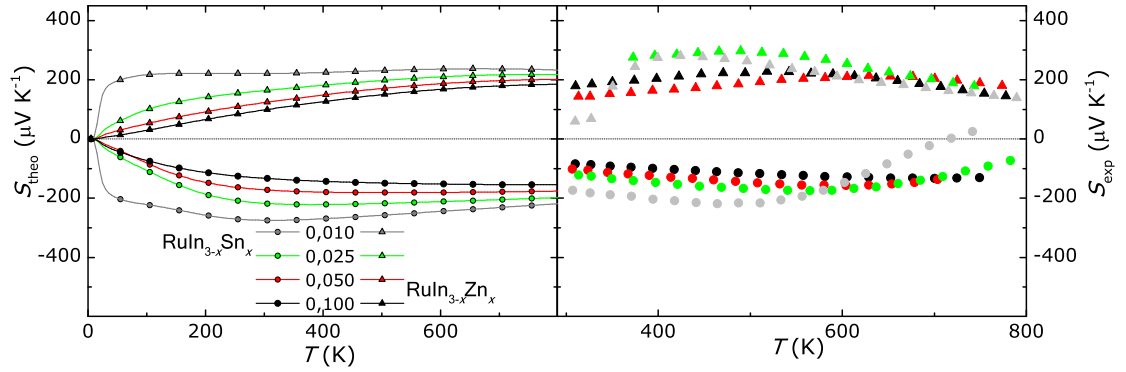


Abbildung 3.17.: Theoretisch berechneter Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  (links) mit Gegenüberstellung der experimentell gemessenen Werte (rechts).

$\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  aus den Rechnungen nicht mit den experimentellen Messungen vergleichbar (siehe Abb. 3.17 rechts), was auf das Vorhandensein der  $\text{ZnO}$ -Verunreinigungen zurückzuführen ist.

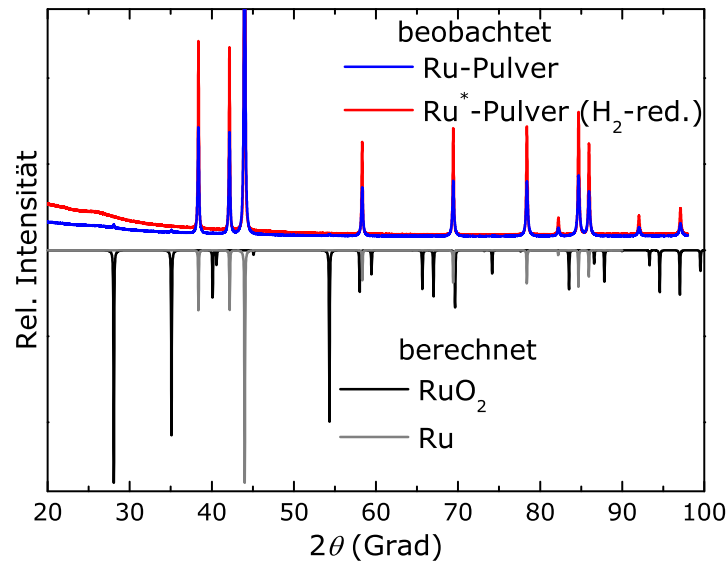


Abbildung 3.18.: Röntgenpulverdiffraktogramm von kommerziellem Ru-Pulver und mit reduziertem  $\text{Ru}^*$ -Pulver (oben) im Vergleich mit den theoretisch berechneten Beugungsbildern von Ru und  $\text{RuO}_2$  (unten,  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung).

### 3.3.4. $H_2$ -Reduktion von $RuO_2$ in kommerziellem Ru-Pulver

Röntgenpulverdiffraktometrie und metallografische Analyse von  $RuIn_3$  und den Substitutionsvarianten offenbaren kleinste oxidische Verunreinigungen (siehe Abschnitt 3.3.1), welche vor allem in  $RuIn_{3-x}Zn_x$  zu einem nicht vollständig erklärbaren Verlauf des Seebeck-Koeffizienten führen. Der Eintrag des Sauerstoffs erfolgte durch kommerzielles Ruthenium-Pulver. Ein Ausweichen auf kompaktes Ruthenium, welches eine geringere Oberfläche und damit eine geringere Sauerstoff-Kontamination aufweisen sollte, ist nicht möglich, da für eine homogene Fest-Flüssig-Reaktion ein fein-pulvriger Zustand des Ausgangsmaterials nötig ist. Die Eliminierung des Rutheniumoxids kann über eine Reduktion mit Wasserstoff erfolgen [64].

In einer selbstgebauten Reduktionsapparatur (siehe Abschnitt 2.1.2) und nach entsprechender Optimierung der Prozessparameter wurde das Ru-Pulver gereinigt. Dies zeigte sich qualitativ durch eine Färbung des Pulvers von schwarz zu grau. In Abb. 3.18 sind die Röntgenpulveraufnahmen vor und nach einer Reduktion mit Wasserstoff zur Entfernung der oxidischen Verunreinigung gezeigt. Vor der Reduktion sind die stärksten Reflexe des  $RuO_2$  zu erkennen. Die Nebenphase wurde durch die  $H_2$ -Reduktion vollständig entfernt. Die chemische Analyse quantifizierte einen Sauerstoffgehalt von 0,54(1) Masse-% vor der Reduktion, wobei im  $H_2$ -gereinigten  $Ru^*$ -Pulver kein Sauerstoff mehr detektierbar war (Nachweisgrenze  $\leq 0,05$  Masse-%). Daraufhin wurden die Zn-Substitutionsvarianten mit gereinigten  $Ru^*$ -Pulver neu synthetisiert. Im Folgenden kennzeichnet die \*-Markierung die Nutzung von Oxid-freiem Ruthenium.

### 3.3.5. Substitutionsvarianten $RuIn_{3-x}Zn_x^*$ mit gereinigtem $Ru^*$ -Pulver

#### Chemische Charakterisierung

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von  $RuIn_{3-x}Zn_x^*$  zeigen einphasige Substitutionsvarianten von  $RuIn_3$  und wurden mit der tetragonalen Zelle der  $FeGa_3$ -Struktur ( $P4_2/mnm$ ) indiziert. Es ist keine Veränderung des  $a$ -Parameters und eine deutliche Verkleinerung des  $c$ -Parameters zu erkennen (siehe Tab. 3.3). Der  $c$ -Parameter ist im Vergleich zu den vorherigen  $RuIn_{3-x}Zn_x$ -Proben nochmals ein wenig verkleinert (Vgl. Tab. 3.2). Für die Probe mit stöchiometrischer Ausgangszusammensetzung liegt der Gitterparameter  $c$  genau zwischen denen der In- bzw. der Ru-reichen Probe und bestätigt damit die Existenz des Homogenitätsbereichs von  $RuIn_3$ .

Tabelle 3.3.: Gitterparameter, Zellvolumen und experimentelle Zusammensetzung gemessen mittels WDXS für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ .

Nominelle Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Experimentelle Zusammensetzung
RuIn <sub>3</sub> -2*	6,9992(2)	7,2462(3)	354,98(1)	Ru <sub>0,975(5)</sub> In <sub>3,01(4)</sub>
RuIn <sub>2,975</sub> Zn <sub>0,025</sub> *	6,9988(1)	7,2456(2)	354,91(1)	Ru <sub>0,91(3)</sub> In <sub>2,96(2)</sub> Zn <sub>0,04(2)</sub> <sup>1</sup>
RuIn <sub>2,950</sub> Zn <sub>0,050</sub> *	6,9988(1)	7,2422(3)	354,75(1)	Ru <sub>0,978(5)</sub> In <sub>2,95(1)</sub> Zn <sub>0,05(1)</sub>
RuIn <sub>2,900</sub> Zn <sub>0,100</sub> *	6,9977(2)	7,2396(2)	354,62(1)	Ru <sub>0,96(2)</sub> In <sub>2,91(3)</sub> Zn <sub>0,09(2)</sub> <sup>1</sup>

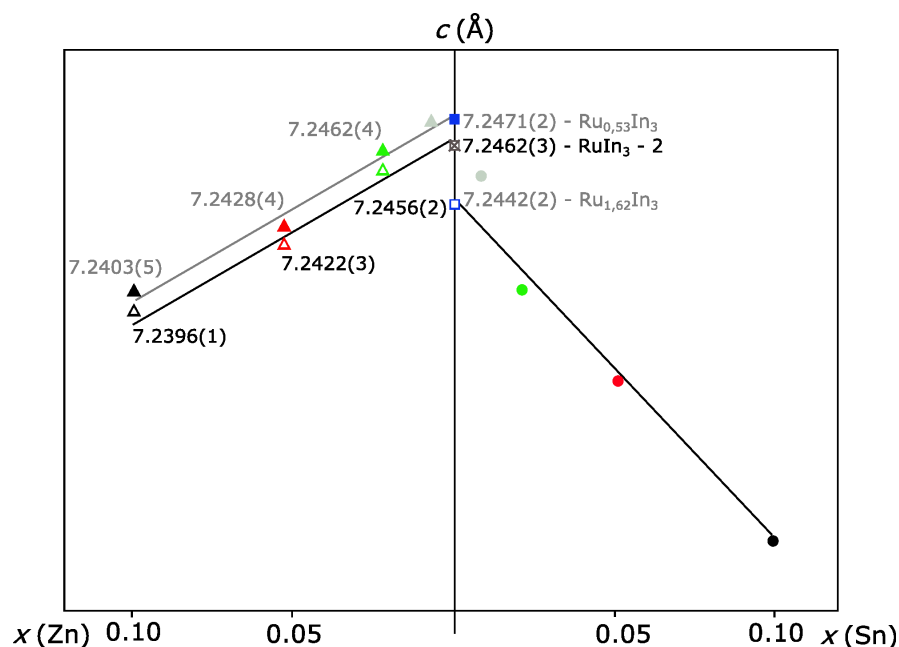
<sup>1</sup> EDXS

Abbildung 3.19.: Gitterparameter  $c$  als Funktion der Substitutionskonzentration für  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ , welche mit gereinigtem  $\text{Ru}^*$ -Pulver präpariert wurden.

Der sich ändernde  $c$ -Parameter der Proben  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ , welche mit gereinigtem  $\text{Ru}^*$ -Pulver synthetisiert wurden, ist gegen die Substitutionskonzentration aufgetragen und in Abb. 3.19 dargestellt. Zum Vergleich sind die Gitterparameter der Proben mit unger-

einigem Ru-Pulver aus Abschnitt 3.3.1 in grau gezeigt. Die Reinigung des Ru-Pulvers führt zu einer weiteren systematischen Verkleinerung des  $c$ -Parameters. Bei sehr kleiner Substitutionskonzentration fällt der Gitterparameter mit der unsubstituierten Probe  $\text{RuIn}_3$ -2\* in der Mitte des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$  zusammen.

Die Gefügebilder von  $\text{RuIn}_3$ -2\* und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ \* sind in Abb. 3.20a-h dargestellt und zeigen Proben ohne ZnO-Verunreinigungen. Die Gefüge sind homogen und durch sehr feine Körner von teilweise unter  $10\text{ }\mu\text{m}$  gekennzeichnet (siehe linke Seite in Abb. 3.20). Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigt jedoch Spuren von unsubstituiertem  $\text{RuIn}_3$  oder nicht-reagiertem Ru (siehe rechte Seite in Abb. 3.20), was vermutlich auf die Defektbesetzung in  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  zurückzuführen ist. Die Untersuchung der experimentellen Zusammensetzung mittels WDXS zeigt, eine sehr gute Übereinstimmung mit der nominellen Ausgangszusammensetzung (siehe Tab. 3.3). Die vorherige Reinigung des Ru-Pulvers führt zu einem erhöhten Einbau von Zink in das Gitter, weil dieses nicht mehr zur Reduktion des Rutheniumoxids verbraucht wird.

Im Hinblick auf Größe, Form und Orientierung sind die Körner in allen Proben miteinander vergleichbar. Das Gefüge ist unabhängig von der Druckrichtung während des SPS-Versuchs, Exemplarisch dafür sind Gefügebilder der Probe  $\text{RuIn}_{2,950}\text{Zn}_{0,050}$ \* in Abb. 3.21a-b gezeigt, wobei die Druckrichtung während der SPS-Behandlung parallel bzw. senkrecht war.

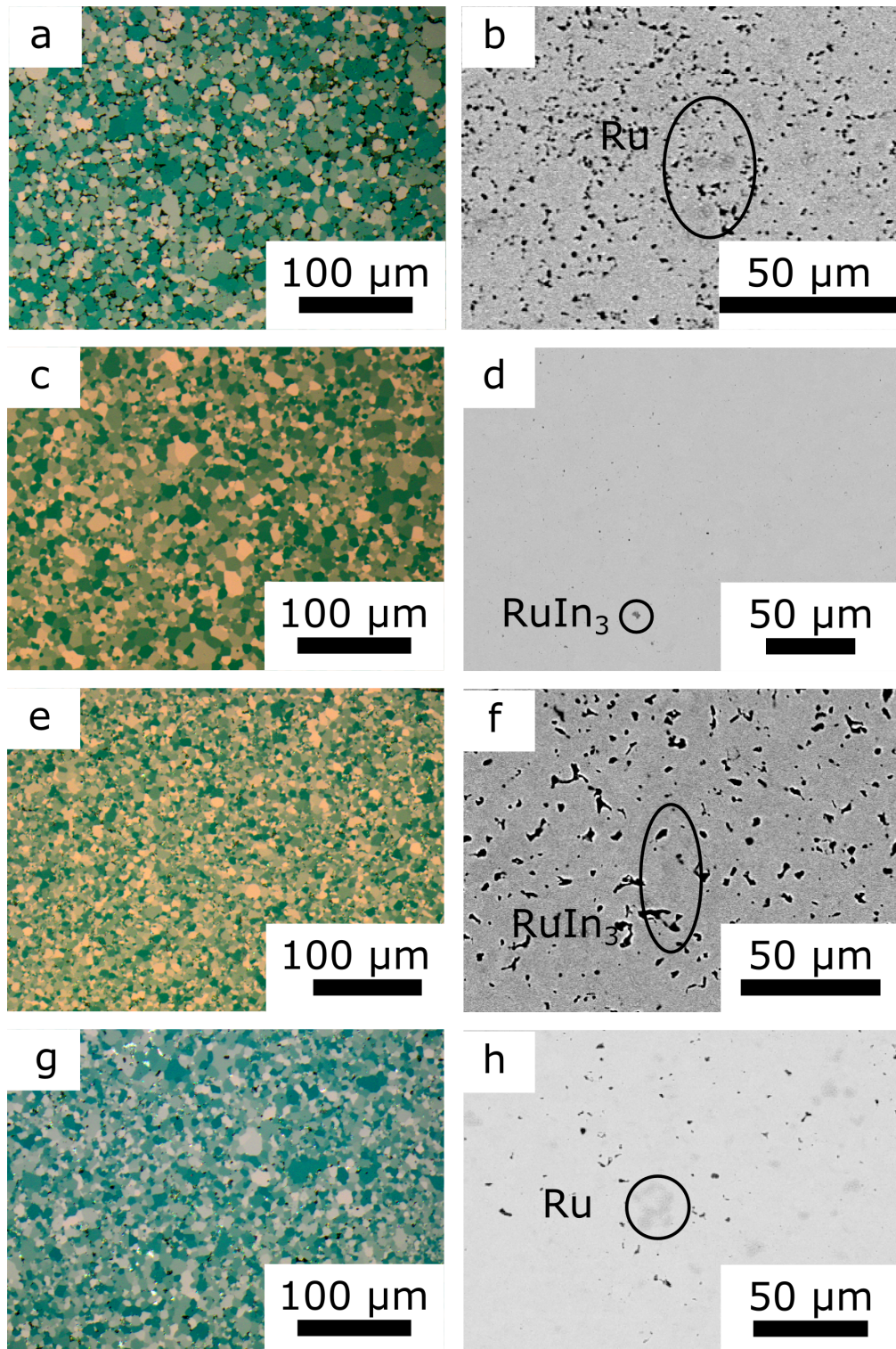


Abbildung 3.20.: Gefüge von polykristallinen Proben nach SPS, welche mit gereinigtem  $\text{Ru}^*$ -Pulver synthetisiert wurden: (a, b)  $\text{RuIn}_3$ -2, (c, d)  $\text{RuIn}_{2,975}\text{Zn}_{0,025}$ , (e, f)  $\text{RuIn}_{2,950}\text{Zn}_{0,050}$  und (g, h)  $\text{RuIn}_{2,900}\text{Zn}_{0,100}$ . Gezeigt sind Abbildungen im polarisierten Licht auf der linken Seite und Rückstreuelektronenbilder auf der rechten Seite.



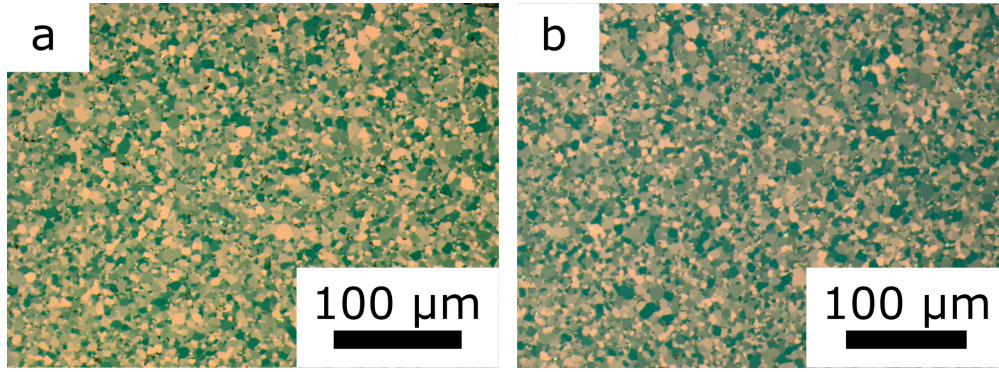


Abbildung 3.21.: Gefüge von polykristallinen  $\text{RuIn}_{2,950}\text{Zn}_{0,050}^*$ -Proben in polarisiertem Licht: (a) Mit Druckrichtung während SPS senkrecht zur Oberfläche und (b) mit Druckrichtung während SPS parallel zur Oberfläche.

### Thermoelektrische Eigenschaften

Die TE Eigenschaften von  $\text{RuIn}_{3-2}^*$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$  sind in Abb. 3.22a-d zusammengefasst. Der elektrische Widerstand der Substitutionsvarianten  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$  ist durch metallisches Verhalten mit steigendem Widerstand bei steigender Temperatur bis ca. 700 K gekennzeichnet (siehe Abb. 3.22a). Eine Verringerung des Widerstands ist im Vergleich zu Zn-substituierten Proben zu erkennen, welche mit nicht-reduziertem Ruthenium präpariert wurden (Vgl. Abb. 3.15a). Der kleinere elektrische Widerstand ist auf die Eliminierung der Verunreinigung ZnO zurückzuführen, welche eine relativ große Bandlücke von 3,44 eV aufweist [65].

Der gemessene Seebeck-Koeffizient für polykristallines  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$  ist in Abb. 3.22b gezeigt und positiv über den gesamten Temperaturbereich. Es ist eine systematische Änderung der Maxima zu erkennen, welche mit steigender Substitutionskonzentration absinken. Mit steigender Substitution werden mehr Ladungsträger in die Verbindung eingebracht und der Seebeck-Koeffizient wird systematisch verkleinert [15]. Bei 350 K sinken die absoluten Werte  $S_{\text{exp}}$  von 162(8) auf 150(8)  $\mu\text{V K}^{-1}$  für  $0,025 \leq x \leq 0,100$ . Die Rechnungen zeigen Seebeck-Koeffizienten  $S_{\text{theo}}$  von 170 bis 115  $\mu\text{V K}^{-1}$  bei gleicher Temperatur und Substitutionskonzentration. Dieser systematische Trend ist bei Proben  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  nicht zu beobachten, welche mit kommerziellem Ru-Pulver präpariert wurden (siehe Abb. 3.15b). Durch die Reinigung des Ruthenium-Pulvers mittels  $\text{H}_2$ -Reduktion und die damit verbundene Abwesenheit der ZnO-Verunreinigung wurde eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentell beobachteten und theoretisch berechneten Seebeck-Koeffizienten erzielt.

Im Vergleich mit binärem  $\text{RuIn}_3$  (Probe  $\text{RuIn}_3\text{-1}$  in Abschnitt 3.3.2), welches mit kommerziellem Ru-Pulver präpariert wurde, zeigt  $\text{RuIn}_3\text{-2}^*$  eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit um fast 40 % (siehe Abb. 3.22c). Für  $\text{RuIn}_3\text{-2}^*$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ , welche mit  $\text{H}_2$ -gereinigtem  $\text{Ru}^*$ -Pulver synthetisiert wurden, sind die minimalen Werte von  $2,6(5) \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$  für  $\text{RuIn}_{2,900}\text{Zn}_{0,100}^*$  bis  $2,2(4) \text{ W m K}^2$  für  $\text{RuIn}_{2,950}\text{Zn}_{0,050}^*$  im Rahmen des experimentellen Fehlers gleich. Somit führt die Zn-Substitution in  $\text{RuIn}_3\text{-2}^*$  zu keiner Verringerung der thermischen Leitfähigkeit. Diese Veränderung kann weder mit Gefügeeinflüssen, noch mit einem geänderten elektronischen Anteil zur gesamten Wärmeleitfähigkeit erklärt werden. Das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit von  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  ( $0 \leq y \leq 0,025$ ) konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

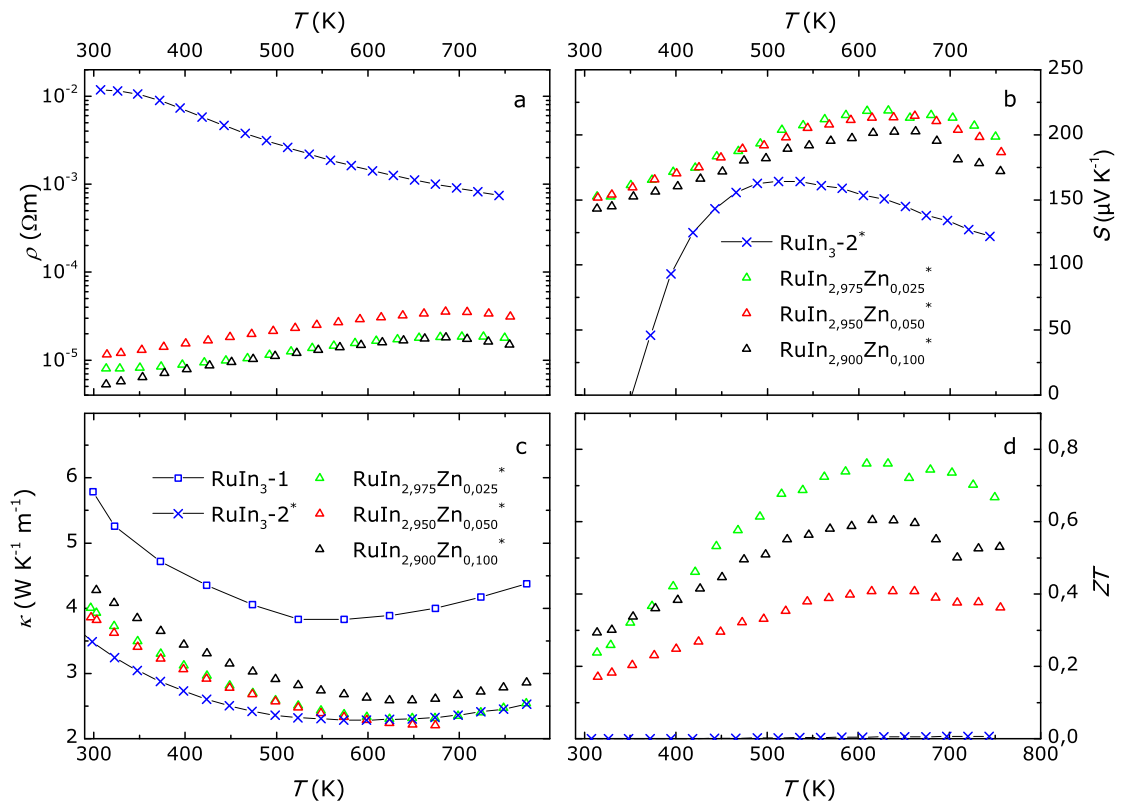


Abbildung 3.22.: Thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{RuIn}_3\text{-2}^*$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ .

Schlussendlich ist der TE Gütewert  $ZT$  für alle  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ -Proben deutlich erhöht (siehe Abb. 3.22d). Durch die Reinigung des Ru-Pulvers vor der Präparation der Zn-Substitutionsvarianten wurde eine deutliche Erhöhung der TE Aktivität erreicht. Für



$\text{RuIn}_{2,975}\text{Zn}_{0,025}^*$  ist  $ZT_{\text{max}} = 0,76(19)$  über einen weiten Temperaturbereich zwischen 600 und 700 K am Größten, welches vor allem durch einen niedrigen elektrischen Widerstand und einen konstant hohen Seebeck-Koeffizienten erreicht wird. Die Sprünge in den  $ZT$ -Werten von  $\text{RuIn}_{2,975}\text{Zn}_{0,025}^*$  bei 656 K und  $\text{RuIn}_{2,900}\text{Zn}_{0,100}^*$  bei 708 K resultieren aus den sehr kleinen Unregelmäßigkeiten im Seebeck-Koeffizienten, welcher gemäß  $ZT = S^2 T / (\rho \kappa)$  quadratisch in  $ZT$  eingeht. Vermutlich handelt es sich dabei um ein Messartefakt, da der simultan gemessenen elektrische Widerstand vollständig stetig verläuft und auch in der thermischen Leitfähigkeit keine Unregelmäßigkeiten zu beobachten sind.

Durch Entfernung von Sauerstoffverunreinigungen im Ru-Pulver konnte eine deutliche  $ZT$ -Erhöhung für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ -Materialien erzielt werden. Dies steht im Einklang mit exp. Untersuchungen an reduzierten  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -basierten Materialien, welche eine erhöhte TE Effizienz bei geringerem Sauerstoffgehalt aufweisen [66–68]. Der gleiche Effekt wurde für  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  beobachtet [69]. Als einzig gefundenes Literaturbeispiel zeigen Studien an  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , dass kleine Sauerstoffverunreinigungen auch positive Auswirkungen auf den  $ZT$ -Wert haben können [70].

### 3.4. Polykristallines $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$ ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$

Nach Substitution auf der In-Position in  $\text{RuIn}_3$  werden im Folgenden die Ergebnisse zur Substitution auf der Ru-Position analysiert. Hierfür wurde zunächst eine feste Konzentration von  $x = 0,05$  festgesetzt. Die nächsten Nachbarn von Ru im Periodensystem der Elemente sind Mn, Tc, Re ( $p$ -Typ) und Co, Rh, Ir ( $n$ -Typ). Für Mn und Co ist eine hohe Sauerstoffaffinität bekannt [21], weshalb auf diese Elemente verzichtet wurde, da für eine homogene Fest-Flüssig-Reaktion ein feines Pulver nötig ist. Auf Tc wurde wegen seiner Radioaktivität verzichtet. Aus diesen Gründen bleiben als Substitutionselemente Re, Rh und Ir zur Bestimmung der Einflüsse auf die TE Eigenschaften in  $\text{RuIn}_3$ .

#### 3.4.1. Chemische Charakterisierung

Alle Röntgenpulveraufnahmen der  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$ -Materialien ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) wurden mit der tetragonalen Zelle des  $\text{FeGa}_3$ -Strukturtyps (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) indiziert. Die  $\text{RuIn}_3$ -Substitutionsvarianten wurden als Hauptphasen identifiziert, wobei kleinste Mengen von kubischem  $\text{In}_2\text{O}_3$  und ausschließlich ZnO im Fall von  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  zu finden waren. In der Probe  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  wurde restliches elementares Re beobachtet.

tet. Alle verfeinerten Gitterparameter sind in Tab. 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4.: Gitterparameter, Zellvolumen und experimentelle Zusammensetzung gemessen mittels WDXS für  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$  ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$ . Zum Vergleich sind die Daten für den Homogenitätsbereich aus Abschnitt 3.3.1 eingefügt.

Nominelle Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Experimentelle Zusammensetzung
$\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$	6,9995(1)	7,2470(2)	355,05(1)	–
$\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$	7,0004(2)	7,2443(3)	355,01(1)	$\text{Ru}_{0,97(3)}\text{Rh}_{0,04(2)}\text{In}_{2,99(1)}$
$\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$	6,9998(1)	7,2436(2)	354,92(1)	$\text{Ru}_{0,99(4)}\text{Ir}_{0,03(3)}\text{In}_{2,98(1)}$
$\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$	6,9990(2)	7,2446(3)	354,88(1)	$\text{Ru}_{0,96(7)}\text{Ir}_{0,05(6)}\text{In}_{2,97(2)}\text{Zn}_{0,02(1)}$
$\text{Ru}_{0,53}\text{In}_3$	6,9995(1)	7,2471(2)	355,06(1)	$\text{Ru}_{0,975(5)}\text{In}_{3,02(4)}$
$\text{Ru}_{1,62}\text{In}_3$	7,0001(1)	7,2442(2)	354,98(1)	$\text{Ru}_{0,980(5)}\text{In}_{3,02(4)}$

Für den Gitterparameter  $a$  lässt sich erneut keine signifikante Änderung durch die chemische Substitution beobachten. Im Gegensatz zeigt der  $c$ -Parameter eine kleine Änderung in Abhängigkeit vom Substitutionselement. Dieser kleine Unterschied kann auch mit dem Homogenitätsbereich von  $\text{RuIn}_3$  unter Zuhilfenahme der Redoxpotentiale der beteiligten Elemente und Verbindungen erklärt werden. Dabei spielt das bereits erwähnte  $\text{RuO}_2$  aus dem käuflich erworbenen Ru-Pulver eine entscheidende Rolle. Diese wird bevorzugt durch In und nicht durch Re, Rh oder Ir in allen  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$ -Proben reduziert. Einerseits liegt In mit seinem niedrigen Schmelzpunkt bei der Reaktionstemperatur bereits über einen längeren Zeitraum in flüssiger Form vor und ist damit deutlich besser verfügbar als die hochschmelzenden Übergangsmetalle. Andererseits ist In-Oxid thermodynamisch deutlich stabiler als die entsprechenden Übergangsmetalloxide.

Das berechnete Ellingham-Diagramm für die möglich auftretenden Reduktionen des  $\text{RuO}_2$  in den synthetisierten Proben ist in Abb. 3.23 dargestellt. Die Reduktionen mit In und Zn sind denen gegenüber mit Re, Rh oder Ir deutlich bevorzugt, da sie wesentlich negativere freie Reaktionsenthalpien aufweisen. Aus thermodynamischen Gesichtspunkten führt in den Spezies  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$ ,  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  der Verbrauch von In zur Bildung von In-Oxid. Das Auftreten der schwachen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe in den Pulveraufnahmen bestätigt diese Interpretation, wodurch es zu einem In-Defizit in den entsprechenden Systemen kommt (Vgl. Abb. A.3 im Anhang). Die verfeinerten Gitterparameter bestätigen diese These, da die  $c$ -Parameter für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  mit  $\text{Ru}_{1,62}\text{In}_3$  identisch sind, welches den In-armen Teil des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$  repräsentiert. Im Gegensatz zeigt nominelles  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$

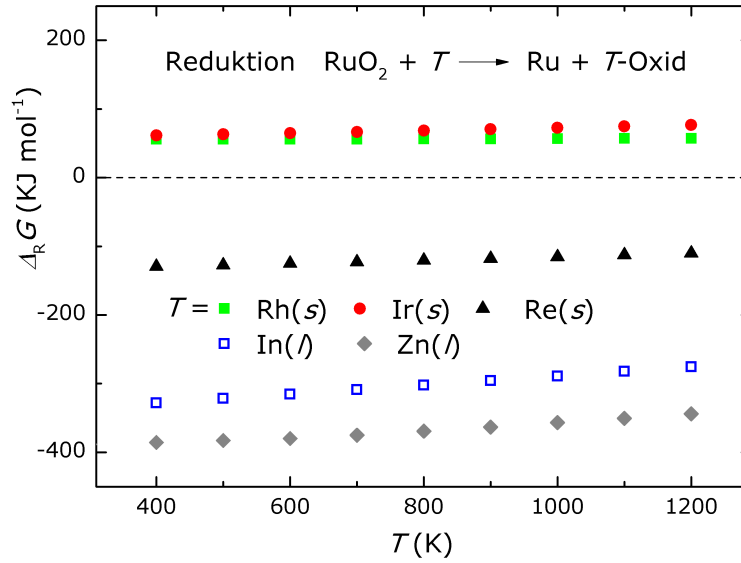


Abbildung 3.23.: Ellingham-Diagramm für Reduktionen von  $\text{RuO}_2$  mit allen möglichen Ausgangselementen in Proben von  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$  ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$ . Zur Vergleichbarkeit sind die Werte auf ein Mol Ru normiert.

einen Gitterparameter  $c$ , welcher mit dem In-reichen Teil des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$  übereinstimmt. Da sich kein Re in das  $\text{RuIn}_3$ -Gitter eingebaut hat, was durch die metallografische Analysen bestätigt wurde, resultiert ein Unterschuss an Übergangsmetall in diesem System. Durch den vernachlässigbaren Unterschied der atomaren Radien von Re (137,0 pm), Rh (134,5 pm) und Ir (135,7 pm) im Vergleich zu Ru (134,0 pm) kann keine Änderung der Gitterparameter durch eine Substitution in  $\text{RuIn}_3$  beobachtet werden [33]. Durch die Probe der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  erfährt die Interpretation weitere Bestätigung, da die Pulveraufnahme nur ZnO- anstatt  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Reflexe als Nebenphase zeigt (Vgl. Abb. A.4 im Anhang). Die WDXS-Analyse bestätigt den verringerten Einbau von Zn verglichen mit Ir, da hier bevorzugt Zn zur Reduktion des  $\text{RuO}_2$  unter Bildung von ZnO verbraucht wird (Vgl. Tab. 3.4).

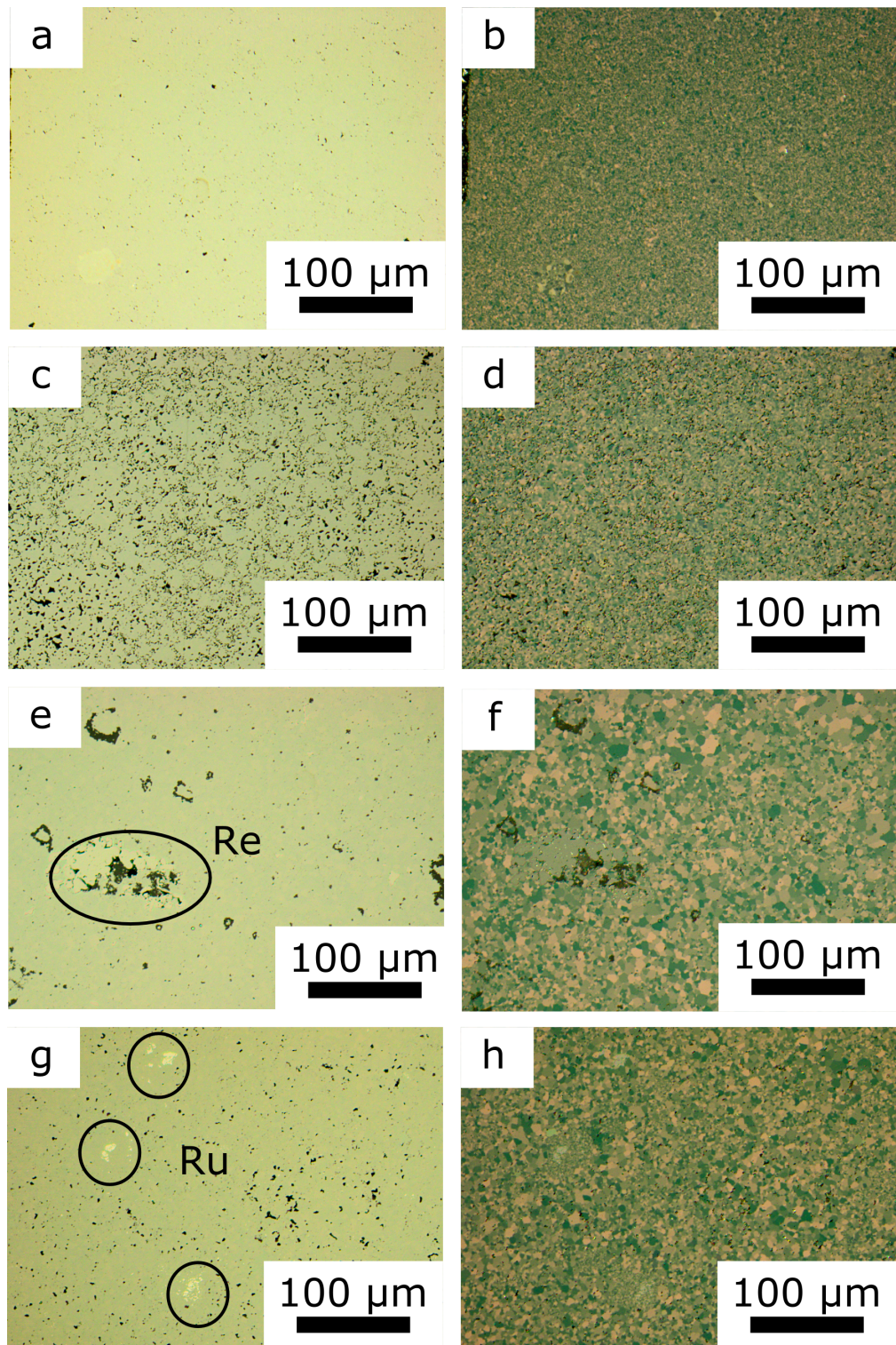


Abbildung 3.24.: Gefüge in polarisiertem Licht von polykristallinem  $Ru_{0,95}Rh_{0,05}In_3$  (a, b),  $Ru_{0,95}Ir_{0,05}In_3$  (c, d),  $Ru_{0,95}Re_{0,05}In_3$  (e, f) und  $Ru_{0,95}Ir_{0,05}In_{2,95}Zn_{0,05}$  (g, h) nach SPS. Gezeigt sind Aufnahmen im Hellfeld auf der linken Seite und im polarisiertem Licht auf der rechten Seite.

Repräsentative Gefügebilder sind in Abb. 3.24 zusammengestellt.  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  zeigen eine sehr gute Homogenität und Korngrößen im Bereich von wenigen Mikrometern (siehe Abb. 3.24a-d). In diesen Proben wurden keine Nebenphasen gefunden und die experimentelle Zusammensetzung stimmt innerhalb einer einfachen Standardabweichung sehr gut mit der Ausgangszusammensetzung überein (Vgl. Tab. 3.4). Die chemische Substitution kann für nominelles  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  nicht bestätigt werden (siehe Abb. 3.24e-f). Das elementare Re liegt isoliert als Einlagerung in der  $\text{RuIn}_3$ -Matrix vor. Der Unterschied zwischen der Substitution mit Rh/Ir und Re kann durch die Löslichkeiten der Übergangsmetalle bei 873 K in flüssigem In bedingt sein, welche sich um mehr als drei Größenordnungen unterscheiden [71]. Zusätzlich kristallisieren  $\text{RhIn}_3$  und  $\text{IrIn}_3$  in der gleichen  $\text{FeGa}_3$ -Struktur wie  $\text{RuIn}_3$ , wobei eine hypothetische Verbindung  $\text{ReIn}_3$  nicht bekannt ist [46]. Der relativ kleine Anteil an Nebenphasen ist bei der Interpretation der physikalischen Messungen nicht zu vernachlässigen. Da die Matrix aller Proben aus substituiertem  $\text{RuIn}_3$  besteht, wurden die TE Eigenschaften ausschließlich bei erhöhten Temperaturen bestimmt.

### 3.4.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Für polykristalline Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$  ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  ist der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 3.25a dargestellt. Dabei zeigt nominelles  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  halbleitendes Verhalten und bestätigt, dass kein Re in die  $\text{RuIn}_3$ -Matrix eingebaut wurde. Durch die metallischen Re-Einlagerungen sind die absoluten Werte gegenüber binärem  $\text{RuIn}_3$  nur leicht reduziert. Hingegen führt eine Substitution von 1,25 Atom-% Rh oder Ir zu einem metall-ähnlichen Charakter der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands, was auch in  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  beobachtet werden kann. Dabei ergeben gleiche Substitutionskonzentrationen ähnliche Widerstandswerte, was im Einklang mit den vorherigen Untersuchungen zur elektronischen Zustandsdichte von  $\text{RuIn}_3$  steht. Die theoretischen Rechnungen zeigen ein rigid-band-Verhalten nahe des Fermi-Niveaus, weshalb die Struktur der Bänder bei kleinen Substitutionskonzentrationen unverändert bleibt. Fehlende bzw. zusätzliche Ladungsträger infolge einer Substitution auf der Ru-Position in  $\text{RuIn}_3$  verursachen ein teilweises Entleeren des Leitungsbands bzw. Auffüllen des Valenzbandes. Somit führt jede Änderung der Ladungsträgerkonzentration in  $\text{RuIn}_3$  zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus in nicht vollständig besetzte Bänder und somit zu metallischem Verhalten des elektrischen Widerstands. Für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  ist der RT-Widerstandswert von  $6 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$  mit publizierten TT-Daten von ca.  $9 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$  [72] gut vergleichbar.

Die Einstellung der Ladungsträgerkonzentration in  $\text{RuIn}_3$  durch Übergangsmetall-Substitution zu  $n$ -Typ-Verhalten wird mit der Messung des Seebeck-Koeffizienten verifiziert, welche in Abb. 3.25b visualisiert ist. Der Wechsel zwischen  $n$ - und  $p$ -Typ-Verhalten in binärem  $\text{RuIn}_3$  wird unterdrückt und ausschließlich Elektronen-Transport ( $n$ -Typ) bis ca. 700 K beobachtet. Die chemische Substitution führt zu relativ hohen absoluten Seebeck-Koeffizienten für die Rh- ( $S_{\text{max}}(425 \text{ K}) = -166(8) \mu\text{V K}^{-1}$ ) und Ir-Materialien ( $S_{\text{max}}(400 \text{ K}) = -132(7) \mu\text{V K}^{-1}$ ). Somit sind  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  sehr gut mit  $\text{RuIn}_{2,95}\text{Sn}_{0,05}$  ( $S_{\text{max}}(580 \text{ K}) = -156(8) \mu\text{V K}^{-1}$ ) hinsichtlich ihrer Seebeck-Koeffizienten bei gleicher Substitutionskonzentration und unterschiedlichen Substitutionselementen vergleichbar. Folglich ist die Einstellung der Ladungsträgerkonzentration in  $\text{RuIn}_3$  durch chemische Substitution der Ru- oder der In-Position möglich. Die konkurrierende Situation zwischen Ir ( $n$ -Typ) und Zn ( $p$ -Typ) in nominellem  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  zeigt ähnliches Verhalten des Seebeck-Koeffizienten wie  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$ . Wegen der bevorzugten Reduktion des  $\text{RuO}_2$  mit Zn unter Bildung von  $\text{ZnO}$ , ist der Zn-Gehalt gegenüber dem Gehalt an Ir in nominellem  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  kleiner. Eingebrachte positive Ladungsträger von Zn werden durch eingebrachte negative Ladungsträger von Ir kompensiert. Somit sind die Seebeck-Koeffizienten von experimentellem  $\text{Ru}_{0,99(4)}\text{Ir}_{0,03(3)}\text{In}_{2,98(1)}$  und  $\text{Ru}_{0,96(7)}\text{Ir}_{0,05(6)}\text{In}_{2,97(2)}\text{Zn}_{0,02(1)}$  sehr ähnlich.

Die thermische Leitfähigkeit der  $\text{RuIn}_3$ -Substitutionsvarianten ist in Abb. 3.25c dargestellt. Zusätzlich sind die Daten von binärem  $\text{RuIn}_3$  (Probe  $\text{RuIn}_3\text{--}1$ , siehe Tab. 3.2) eingefügt, welches aus kommerziellem bzw. nicht-reduziertem Ru-Pulver präpariert wurde. Dies erlaubt einen besseren Vergleich mit den Substitutionsvarianten, da somit alle Proben aus den gleichen Edukten synthetisiert wurden. Die thermische Leitfähigkeit aller Proben weist ein flaches Minimum im weiten Temperaturbereich zwischen 450 und 650 K auf. Der Aufschwung bei Temperaturen oberhalb 500 K resultiert vermutlich durch bipolare Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Ladungsträgern [59], was durch die flachen Wendepunktbereiche im elektrischen Widerstand oberhalb 500 K und im Seebeck-Koeffizient oberhalb 450 K unterstützt wird [15]. Im Allgemeinen ist infolge der Substitution auf der Ru-Position die Reduktion der thermischen Leitfähigkeit ungefähr 50 % im Vergleich zu binärem  $\text{RuIn}_3$ , genauso wie in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ , unabhängig von der Substitutionsspezies. Der Ursprung dieser Verringerung liegt vor allem im hohen Anteil der Gitterleitfähigkeit begründet, welcher mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz  $\kappa_{\text{el}} = L_0 T \rho^{-1}$  mit  $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$  abgeschätzt werden kann. Der relative Anteil des Gitters an der gesamten thermischen Leitfähigkeit ist mindestens 80 %. Demzufolge können durch eine chemische Substitution der Ru- oder der In-Position in  $\text{RuIn}_3$  effektiv Störstellen und Diskontinuitäten eingebracht werden, welche als Streuzen-



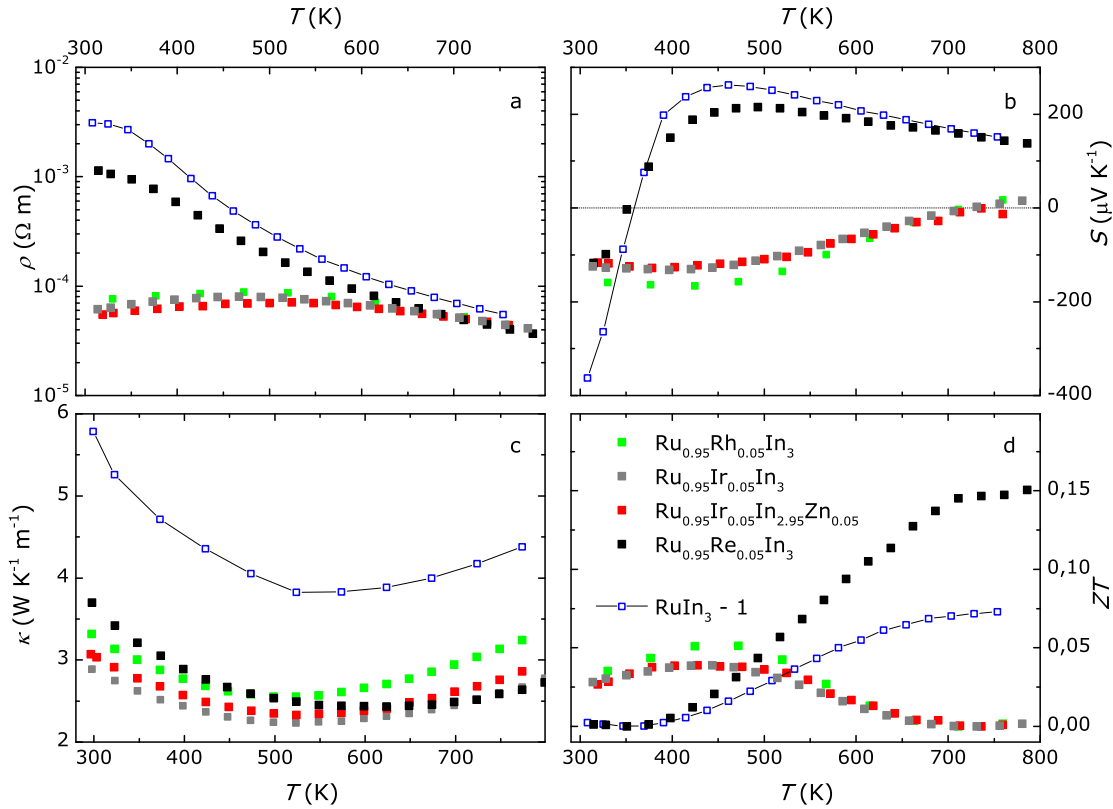


Abbildung 3.25.: TE Eigenschaften von  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$  ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$ .

tren für Phononen dienen. In nominellem  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  liegen Re-Einschlüsse in einer  $\text{RuIn}_3$ -Matrix vor. Diese Re-Einlagerungen reduzieren die thermische Leitfähigkeit um ungefähr 50 % im Vergleich zu binärem  $\text{RuIn}_3$ . Das Zufügen von Fremdphasen, meist in nanostrukturierter Form, ist ein Prinzip zur Minderung der thermischen Leitfähigkeit in TE Materialien. Dabei ist es das Ziel den Gitteranteil der gesamten thermischen Leitfähigkeit durch das Einfügen von zusätzlichen Streuzentren für Phononen herabzusetzen, ohne dabei die elektronischen Eigenschaften des Materials zu verändern. Dadurch wurde die thermische Leitfähigkeit bereits in Kompositen der höheren Mangansilizide [73] und in SiGe-Legierungen [74] herabgesetzt, ohne aber die TE Aktivität deutlich zu erhöhen. Die *in-situ*-erzeugten Re-Partikel in der  $\text{RuIn}_3$ -Matrix bewirken eine Halbierung der Wärmeleitfähigkeit gegenüber dem binären  $\text{RuIn}_3$ , wobei die elektronischen Eigenschaften nahezu unverändert bleiben (siehe Abb. 3.25a-b).

Der resultierende TE Gütewert  $ZT$  in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 3.25d dargestellt. Eine Substitution der Ru-Position in  $\text{RuIn}_3$  führt zu keiner signifikanten Verbesserung der TE Aktivität dieser Materialien. Verglichen mit binärem  $\text{RuIn}_3$  ist das  $ZT$ -Maximum zu niedrigeren Temperaturen verschoben:  $ZT_{\text{max}}(425 \text{ K}) = 0,05(1)$  für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $ZT_{\text{max}}(420 \text{ K}) = 0,04(1)$  für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$ . Im Temperaturbereich oberhalb 600 K zeigt der elektrische Widerstand von  $\text{RuIn}_3$ ,  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  vergleichbare, hohe Werte, was ungünstig für eine gute TE Aktivität ist. Die relativ geringe thermische Leitfähigkeit wird bei Temperaturen über 550 K durch einen niedrigen, weiter abfallenden Seebeck-Koeffizienten kompensiert. Daraus resultiert eine geringe TE Leistung für die  $\text{RuIn}_3$ -Substitutionsvarianten mit Rh und Ir. Andererseits wird  $ZT$  durch die Re-Einlagerungen in nominellem  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  auf  $ZT_{\text{max}}(773 \text{ K}) = 0,15(4)$  verdoppelt. Dies erfolgt durch Halbierung der thermischen Leitfähigkeit und unter Beibehaltung der elektronischen Eigenschaften im Vergleich mit binärem  $\text{RuIn}_3$ . Verglichen mit  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  zeigt sich eine deutlich verschlechterte TE Aktivität für Substitutionen der Ru-Position in  $\text{RuIn}_3$ . Aus diesem Grund wurde auf eine weitere chemische Feinabstimmung verzichtet.



## 4. Die intermetallischen Verbindungen

### RuGa<sub>3</sub> und RuGa<sub>2</sub>

#### 4.1. Vorbetrachtungen

Viele Ru-basierte Halbleiter mit kleiner Bandlücke wurden in der Vergangenheit im Hinblick auf ihre TE Aktivität untersucht. So zeigen z.B. die Nowotny-Chimney-Ladder-Phasen RuAl<sub>2</sub> [75], RuGa<sub>2</sub> [76] und Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> [77] interessante TE Eigenschaften.

Im Gegensatz zu RuIn<sub>3</sub>, gibt es für isostrukturelles RuGa<sub>3</sub> einige wenige Literaturdaten, welche aber zum Teil große Unterschiede im elektrischen Widerstand und der thermischen Leitfähigkeit zeigen. Publiizierte Daten des elektrischen Widerstands bei RT für RuGa<sub>3</sub>-Einkristalle [37] weichen um mehr als zwei Größenordnungen von polykristallinen Materialien ab [78, 79]. Die berichteten Widerstandsdaten bei hohen Temperaturen stimmen sehr gut überein. Hingegen zeigt die thermische Leitfähigkeit deutliche Abweichungen um mehr als 50 %. Messungen an einer Probe über den gesamten Temperaturbereich sind nicht verfügbar.

Da die Eigenschaften eines TE Materials nicht ausschließlich von der Ladungsträgerkonzentration abhängen, sondern auch entscheidend von der Mikrostruktur bestimmt werden, soll im Folgenden auch der Einfluss des Gefüges (Korngrenzen, Korngrößen, u.a.) diskutiert werden. Dieser Einfluss kann minimiert und in Einkristallen sogar eliminiert werden. Dadurch werden die intrinsischen Eigenschaften der Verbindung messbar. Durch die Präsenz von Korngrenzen in den polykristallinen Proben werden hingegen die Eigenschaften des Materials mit extrinsischen Einflüssen gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Einkristallzucht ein Überschuss des Hauptgruppenelements genutzt [23]. Dies hat den entscheidenden Vorteil, dass die in Kapitel 3 diskutierten oxidischen Verunreinigungen durch die Metallschmelze reduziert und nicht in den Einkristall eingebaut werden. Teile der synthetisierten Einkristalle können dann gepulvert und mittels SPS wieder verdichtet werden, um ausschließlich eine Variation des Gefüges zu erreichen. Dabei müssen die Parameter der SPS-Behandlung so gewählt werden, dass eine Zersetzung an den Korngrenzen verhindert und somit eine Variation

der Zusammensetzung ausgeschlossen wird. Mit den so synthetisierten Proben kann eine vergleichende Aussage über die intrinsischen Eigenschaften der Verbindung und die Eigenschaften des polykristallinen Materials getroffen werden.

## 4.2. Gefügeeinflüsse auf die Eigenschaften von $\text{RuGa}_3$

### 4.2.1. Chemische Charakterisierung

In der Literatur gibt es keine Berichte über ein Phasendiagramm des binären Systems Ru-Ga [80]. Außerdem ist keine Arbeit zur Existenz eines Homogenitätsbereichs von  $\text{RuGa}_3$  bekannt, weshalb dies zunächst geklärt werden musste. Gemäß den Untersuchungen zu  $\text{RuIn}_3$  wurde zunächst eine Reaktions-DTA zur Bestimmung einer geeigneten Reaktionstemperatur angefertigt. Die Auswertung der Messung ist in Abb. 4.1 dargestellt. Das stark exotherme Signal bei 762(5) K kennzeichnet die Reaktion  $\text{Ru} + 3\text{Ga} \rightarrow \text{RuGa}_3$ . Die gebildete Verbindung zersetzt sich wieder, vermutlich peritektisch, bei 1353(10) K in  $\text{RuGa}_2$  und Ga-Schmelze.  $\text{RuGa}_2$  wiederum schmilzt bei 1621(10) K. In der Abkühlkurve ist eine sehr starke Unterkühlung zu beobachten, was zu Bildungstemperaturen von 1440(10) K für  $\text{RuGa}_2$  und 1242(10) K für  $\text{RuGa}_3$  führt.

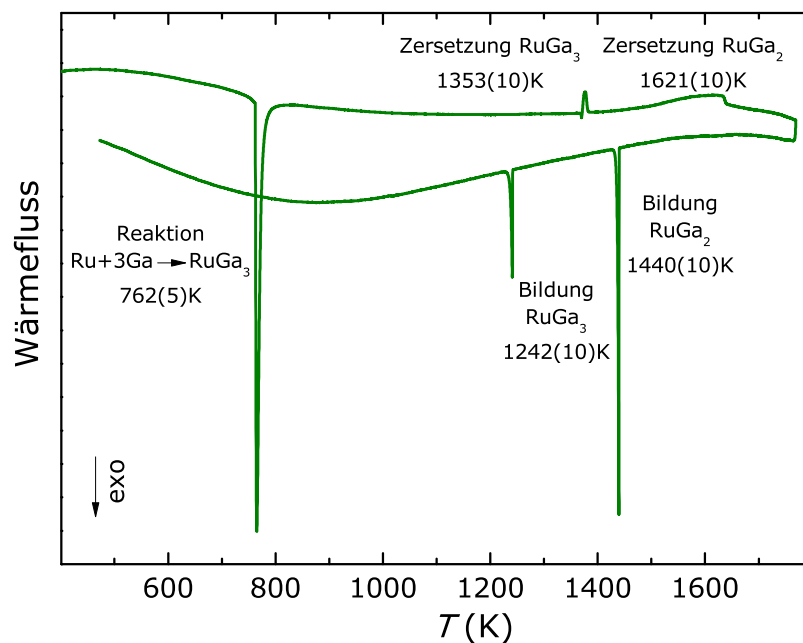


Abbildung 4.1.: Reaktions-DTA einer Modellreaktion  $\text{Ru} + 3\text{Ga} \rightarrow \text{RuGa}_3$  mit gekennzeichneten Anfangstemperaturen der endo- bzw. exothermen Signale.

Die Auswertung des Röntgenpulverdiffraktogramms des Produktes nach der DTA-Messung ist in Abb. 4.2 gezeigt und bestätigt die Interpretation der Daten:  $\text{RuGa}_3$  liegt gut kristallisiert als Hauptphase und  $\text{RuGa}_2$  als Nebenprodukt vor. Weitere Nebenphasen wurden nicht gefunden. Mit den vorliegenden Ergebnissen wurden 1073 K als geeignete Reaktionstemperatur gewählt, da die Bildung von  $\text{RuGa}_3$  weit unterhalb dieser Temperatur stattfindet und eine anschließende Zersetzung des gebildeten Produktes ausgeschlossen werden kann.

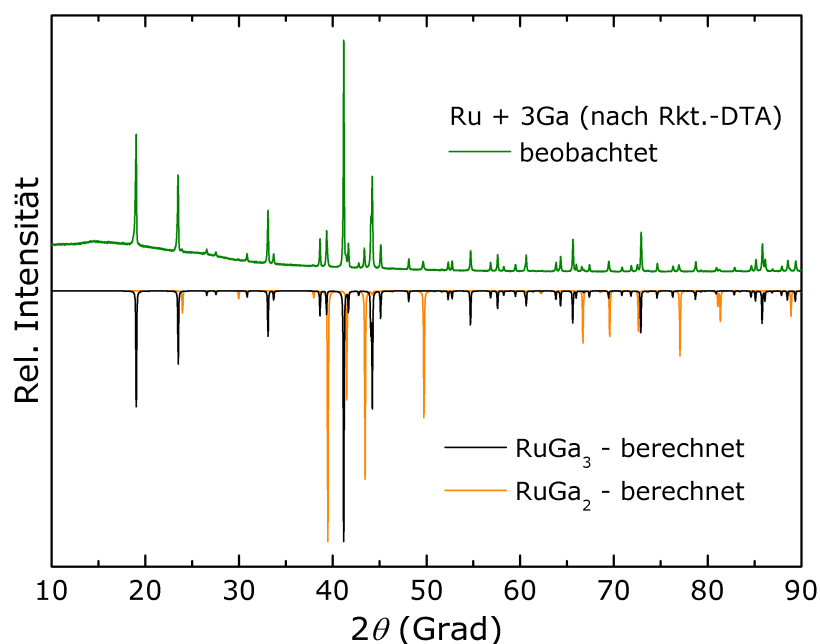


Abbildung 4.2.: Röntgenpulveraufnahme des gebildeten Produktes nach der Reaktions-DTA einer Modellreaktion  $\text{Ru} + 3\text{Ga} \rightarrow \text{RuGa}_3$  (oben) im Vergleich mit den theoretisch berechneten Beugungsbildern von  $\text{RuGa}_3$  und  $\text{RuGa}_2$  (unten,  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung).

Tabelle 4.1.: Ergebnisse zu Untersuchungen des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuGa}_3$ .

Nominelle Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Ru}_{0,75}\text{Ga}_3^*$	6,4730(1)	6,7053(2)	280,95(1)
$\text{RuGa}_3^*$	6,4738(1)	6,7061(1)	281,05(1)
$\text{Ru}_{1,30}\text{Ga}_3^*$	6,4732(1)	6,7061(2)	281,00(1)

\* Präparation mit  $\text{H}_2$ -reduziertem Ruthenium

Zur Bestimmung des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuGa}_3$  wurden die in Tab. 4.1 angegebenen Proben durch eine Fest-Flüssig-Reaktion mit  $\text{H}_2$ -reduziertem  $\text{Ru}^*$ -Pulver hergestellt und mittels Röntgenpulverbeugung analysiert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe vom Ru-reichen Ansatz  $\text{Ru}_{1,30}\text{Ga}_3$  zeigt  $\text{RuGa}_3$  als Hauptphase und nur die Ru-reichere Phase  $\text{RuGa}_2$  als Nebenprodukt. Die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Ru}_{0,75}\text{Ga}_3$  zeigt nach der Reaktion deutliche Reste von elementarem Gallium, welches mit verdünnter Salzsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$ ) entfernt wurde. Die Röntgenpulveraufnahme zeigte ausschließlich  $\text{RuGa}_3$ . Für den stöchiometrischen Ansatz  $\text{RuGa}_3$  wurde mittels Röntgenpulverbeugung phasenreines  $\text{RuGa}_3$  identifiziert. Die verfeinerten Gitterparameter sind in Tab. 4.1 zusammengefasst. Für die Phase  $\text{RuGa}_3$  zeigt sich in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung keine Variation der Gitterparameter und somit kein Homogenitätsbereich. Die Zucht von Einkristallen der Phase  $\text{RuGa}_3$  kann, ohne Einfluss auf die chemische Zusammensetzung, aus dem Bereich  $\text{RuGa}_3 + \text{Ga}$  des Ru-Ga-Systems erfolgen.

Die isotype Phase  $\text{RuIn}_3$  weist einen Homogenitätsbereich auf (Vgl. Abschnitt 3.3.1). Der elementspezifische Unterschied zwischen Ga und In lässt sich auch in Bezug auf die entsprechenden Ir-Systeme anwenden. Die Verbindungen  $\text{IrIn}_3$  (isostrukturell zu  $\text{RuIn}_3$ ) und  $\text{IrIn}_2$  werden beide mit einem Homogenitätsbereich berichtet [57, 58]. Im Gegensatz haben die Verbindungen  $\text{IrGa}_3$  (isostrukturell zu  $\text{RuIn}_3$ ) und  $\text{IrGa}_2$  konstante Zusammensetzungen [81]. Thermodynamische Berechnungen in den binären Systemen Al-Co bzw. Co-Ga mit 25 Atom-% Co zeigen unterschiedliche Ergebnisse für analoge Al-Fe- bzw. Fe-Ga-Systeme [82]. Dies wurde auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zurückgeführt. Eine Analyse der interatomaren Wechselwirkungen für  $\text{RuIn}_3$ ,  $\text{RuGa}_3$  oder  $\text{FeGa}_3$  liegt derzeit nicht vor.

Tabelle 4.2.: Chemische Zusammensetzung und Gitterparameter für  $\text{RuGa}_3$ .

Chemische Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Bemerkung
$\text{Ru}_{1,029(4)}\text{Ga}_{2,971(7)}^1$	6,4734(1)	6,7058(2)	281,01(1)	Einkristall
$\text{Ru}_{1,025(4)}\text{Ga}_{2,975(7)}^1$	6,4736(1)	6,7059(1)	281,03(1)	polykristallin
—	6,4729(3)	6,7062(6)	280,98(1)	Einkristall [37]
$\text{Ru}_{1,008}\text{Ga}_{2,992}^2$	—	—	—	polykristallin [78]
$\text{Ru}_{1,012(8)}\text{Ga}_{2,988(8)}^2$	6,47312(2)	6,705542(2)	280,97(1)	polykristallin [79]

<sup>1</sup> WDXS-Messung

<sup>2</sup> EDXS-Messung

Einkristalle von  $\text{RuGa}_3$  mit der Ausgangszusammensetzung  $\text{Ru}:\text{Ga} = 1:10$  wurden nach dem Bridgman-Verfahren gezüchtet. Nach Auflösen des überschüssigen Galliums in verdünnter Salzsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$ ) wurden Einkristalle bis zu einer Länge von ca. 7 mm isoliert. Für polykristalline Proben von  $\text{RuGa}_3$  wurden einige Einkristalle fein gepulvert und mit der SPS kompaktiert (siehe Abschnitt 2.1.4).

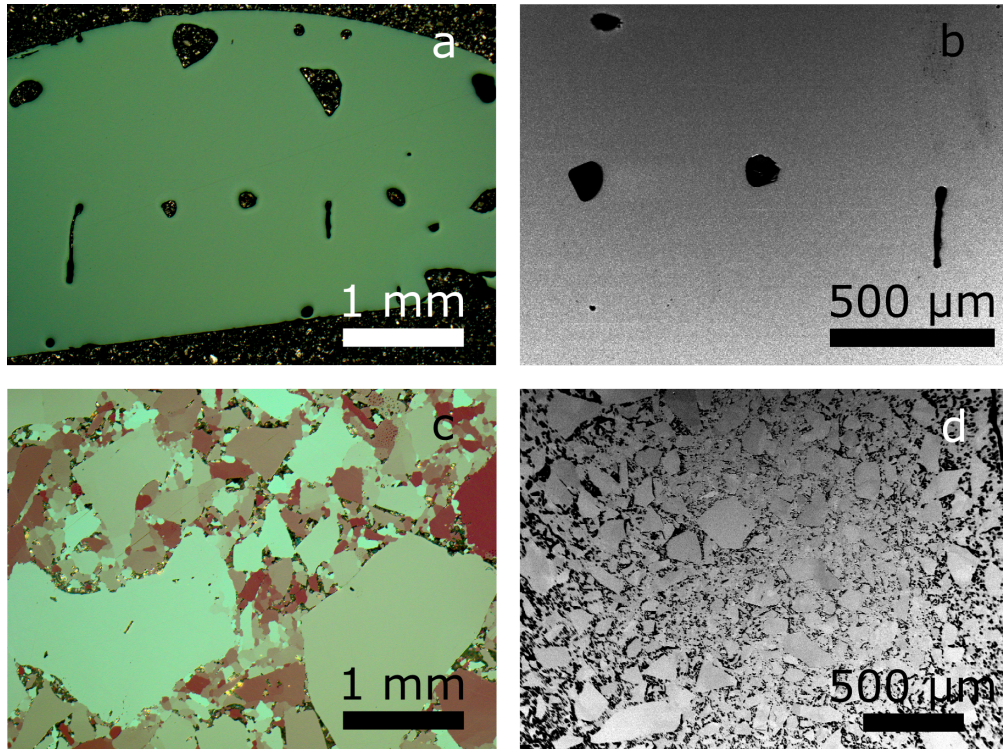


Abbildung 4.3.: Gefüge von  $\text{RuGa}_3$ : (a, b) Einkristall nach Zucht mit Bridgman-Verfahren ( $\text{Ru}:\text{Ga} = 1:10$ ) und (c, d) polykristallines Material nach SPS, welches aus gepulverten Einkristallen hergestellt wurde. Gezeigt sind Abbildungen im polarisierten Licht auf der linken Seite und Rückstreuelektronenbilder auf der rechten Seite.

Die Röntgenpulveraufnahmen von Einkristallen und polykristallinen Materialien von  $\text{RuGa}_3$  sind einphasig. Alle Reflexe der Aufnahmen können mit der tetragonalen Zelle des  $\text{FeGa}_3$ -Strukturtyps (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) indiziert werden. Unabhängig von der Präparationsmethode bleiben die verfeinerten Gitterparameter unverändert und sind mit bereits publizierten Daten [37, 79] sehr gut vergleichbar (siehe Tab. 4.2).

Die Gefüge eines  $\text{RuGa}_3$ -Einkristalls und einer polykristallinen Probe sind in Abb. 4.3 abgebildet. Ein kompakter Einkristall mit kleinen Hohlräumen, welcher frei von Nebenprodukten oder nicht-reagierten Ausgangsstoffen ist, wird beobachtet (siehe Abb. 4.3a-b). Für die polykristalline Probe zeigt sich ein deutlich geändertes Gefüge mit sehr ver-

schiedenen Korngrößen und einer Verdichtung von 94 % der kristallographischen Dichte (siehe Abb. 4.3c-d). Die Analysen bestätigen, dass durch die SPS-Behandlung keine Zersetzung von  $\text{RuGa}_3$  und keine Ausscheidungen von z. B. elementarem Ga auf den Korngrenzen zu beobachten ist. Das Hinzufügen von Korngrenzen führt zu keiner Änderung der chemischen Zusammensetzung des Materials im Vergleich zum Einkristall (Vgl. Tab. 4.2). Die Zusammensetzungen von Einkristall und polykristalliner Probe sind innerhalb einer Standardabweichung gleich und innerhalb von drei Standardabweichungen mit Literatur-Daten vergleichbar [79].

#### 4.2.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Die Messungen des elektrischen Widerstands für  $\text{RuGa}_3$ -Einkristalle und -Polykristalle sind verglichen mit Literaturdaten in Abb. 4.4 wiedergegeben. Für  $\text{RuGa}_3$  lässt sich ebenso wie für  $\text{RuIn}_3$  (siehe Abschnitt 3.3.2) und  $\text{FeGa}_3$  (siehe Abschnitt 5.2.1) typisches Verhalten für einen Halbleiter mit Defekten beobachten. Dem extrinsischen Bereich bei tiefen Temperaturen schließen sich der Sättigungsbereich, welcher durch steigende Widerstände bei steigender Temperatur gekennzeichnet ist, und der intrinsische Bereich an. Mit der Auftragung  $\rho$  vs.  $T^{-1}$  lässt sich im HT-Bereich eine Bandlücke von 0,33 eV errechnen, welche sehr gut mit der theoretischen Bandlücke von 0,30 eV aus Bandstruktur-Rechnungen übereinstimmt [37]. Bei Temperaturen über 450 K lässt sich für Einkristalle und polykristallines Material von  $\text{RuGa}_3$  gleiches Verhalten feststellen: Die Proben zeigen den gleichen Verlauf und eine identische Bandlücke. Im Temperaturbereich oberhalb RT zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den verfügbaren Literaturdaten polykristalliner Proben [78, 79]. Unterhalb 450 K ist der Widerstand für das polykristalline Material gegenüber dem Einkristall leicht erhöht. Dies ist auf die unvollständige Verdichtung von 94 % der kristallographischen Dichte zurückzuführen, welche zu erhöhten Kontaktwiderständen an den Korngrenzen führt. Die Erhöhung des elektrischen Widerstands ist bei Temperaturen unterhalb RT besonders stark ausgeprägt, weil die Mobilität der Ladungsträger hier mit sinkender Temperatur geringer wird. Verfügbare Literaturdaten von  $\text{RuGa}_3$ -Einkristallen für diesen Temperaturbereich [37] zeigen einen um zwei Größenordnungen verringerten elektrischen Widerstand (siehe Abb. 4.4). Der Verlauf der Kurve mit vielen Wendepunkten könnte auf eine vergleichbar hohe Zahl an Defekten hindeuten, welche den elektrischen Widerstand herabsetzen würden. Zusammensetzung oder Gefüge sind in der Veröffentlichung nicht angegeben [37].

Die Analyse des Seebeck-Koeffizienten lässt deutliche Einflüsse der Korngrenzen erkennen (siehe Abb. 4.5 links). Für polykristallines  $\text{RuGa}_3$  wird in Abhängigkeit von der Temperatur konkurrierender Ladungsträgertransport mit hohen negativen ( $S(164\text{ K}) =$

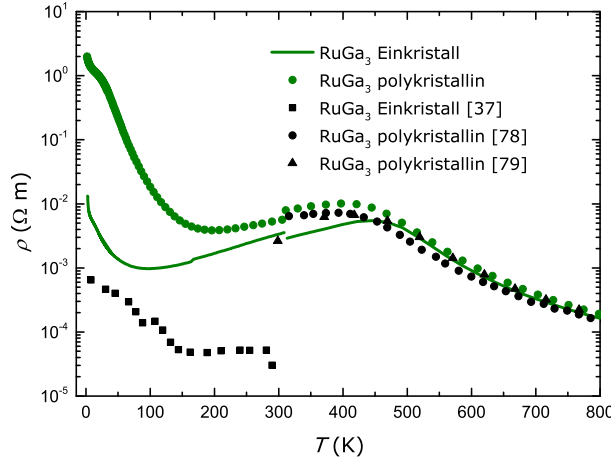


Abbildung 4.4.: Elektrischer Widerstand von  $\text{RuGa}_3$ -Einkristallen und -Polykristallen im Vergleich mit Literaturdaten [37, 78, 79].

$-480(24) \mu\text{V K}^{-1}$ ) und positiven ( $S(609 \text{ K}) = 307(15) \mu\text{V K}^{-1}$ ) Seebeck-Werten beobachtet. Elektronenleitung ( $n$ -Typ) dominiert bei  $T < 468 \text{ K}$ , während Lochleitung ( $p$ -Typ) bei  $T > 468 \text{ K}$  bevorzugt ist. Der Vorzeichenwechsel, welcher in  $\text{RuIn}_3$  ebenfalls auftritt, ist  $\text{Ru}$ -spezifisch (Vgl. Abschnitt 3.3.2). Er ist aber unabhängig vom Hauptgruppenelement, da er in  $\text{FeGa}_3$  nicht zu beobachten ist (Vgl. Abschnitt 5.2.1). Im HT-Bereich ( $T > 350 \text{ K}$ ) haben zusätzliche Korngrenzen in  $\text{RuGa}_3$  nahezu keinen Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten, da eine große Übereinstimmung zwischen poly- und einkristalliner Probe und den Literaturdaten zu verzeichnen ist [78, 79]. Demgegenüber ist eine große Diskrepanz bei tiefen Temperaturen ( $T < 150 \text{ K}$ ) zu beobachten: Der  $\text{RuGa}_3$ -Einkristall zeigt ein scharfes Minimum ( $S(38 \text{ K}) = -700(35) \mu\text{V K}^{-1}$ ), welcher in der polykristallinen Probe mit der gleichen chemischen Zusammensetzung nicht auftritt.

In diesem Temperaturbereich lässt sich auch in der thermischen Leitfähigkeit, welche in Abb. 4.5 rechts gezeigt ist, der gleiche Unterschied feststellen. Der  $\text{RuGa}_3$ -Einkristall weist einen scharfen Peak mit Werten deutlich über  $500(100) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  auf. Der Wert ist mit der Wärmeleitfähigkeit von  $500 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  in Quarz-Einkristallen vergleichbar [83] und bezeugt eine hohe Qualität des gezüchteten Einkristalls. Im großen Gegensatz ist mit dem Vorhandensein von Korngrenzen im polykristallinen Material das Maximum nahezu vollständig abgeflacht und erreicht nur Werte von  $\kappa_{\text{max}} \approx 50(10) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Die hohe thermische Leitfähigkeit in Verbindung mit hohen Seebeck-Koeffizienten im  $\text{RuGa}_3$ -Einkristall, welche beide im polykristallinen Material deutlich unterdrückt sind, könnte für einen Phonon-drag-Effekt sprechen. Dieser Effekt wird in Abschnitt 5.3 für  $\text{FeGa}_3$  ausführlich diskutiert. Der Unterschied in den thermischen Leitfähigkeiten mit

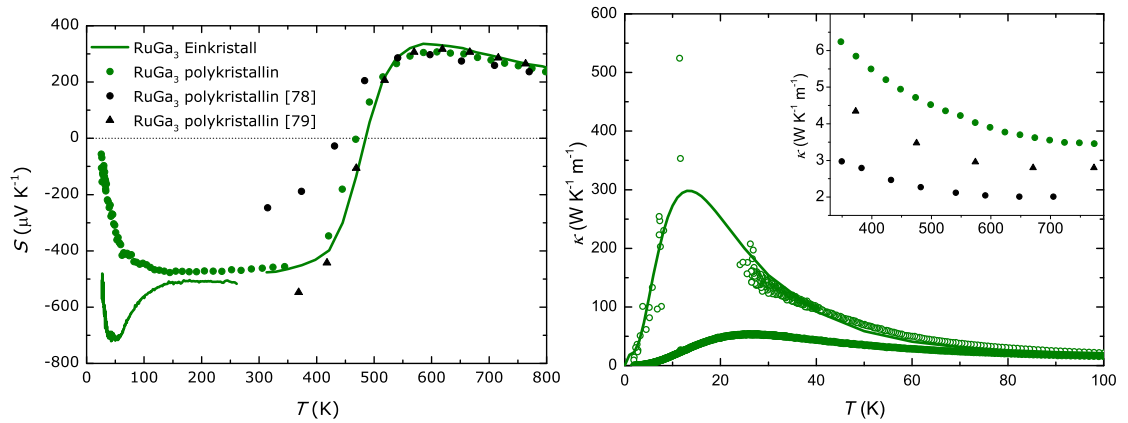


Abbildung 4.5.: Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten (links) und der thermischen Leitfähigkeit (rechts) von  $\text{RuGa}_3$ -Einkristallen und -Polykristallen verglichen mit Literaturdaten [78, 79]. Der Einschub im rechten Bild zeigt die thermische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen im Vergleich mit Literaturdaten.

und zwischen den Literaturdaten könnte auf die unterschiedlich starken Verdichtungen der polykristallinen Proben zurückgeführt werden.

Die TE Aktivität des binären  $\text{RuGa}_3$  ist mit  $ZT_{\text{max}}(845 \text{ K}) = 0,08(2)$  relativ gering, was auf den relativ hohen elektrischen Widerstand zurückzuführen ist. Aus dem hohen Seebeck-Koeffizienten kann kein Nutzen gezogen werden, da gleichzeitig die thermische Leitfähigkeit und der elektrische Widerstand in diesem Temperaturbereich maximale Werte annehmen.

### 4.3. Die Mischkristallreihe $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$ und polykristallines $\text{RuGa}_2$

#### 4.3.1. Mischkristalle $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$

Im weiteren Verlauf wurde das pseudobinäre System der isostrukturellen Verbindungen  $\text{RuIn}_3$  und  $\text{RuGa}_3$  auf das Vorhandensein von Mischkristallen oder neuen ternären Verbindungen untersucht, weil im ternären System Ga-In-Ru keine Phasen berichtet werden [84, 85]. Da die Einkristallzucht im Bridgman-Ofen für das binäre  $\text{RuGa}_3$  zu sehr guten Ergebnissen führte, wurden für die Präparation von  $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$  lediglich die nominellen Ansätze geändert, welche in Tabelle 4.3 aufgelistet sind.

Die Mischkristallbildung aus der Schmelze mit Überschuss der niedrig schmelzenden



Tabelle 4.3.: Ansätze für Mischkristalle  $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$  mit verschiedenen Synthesemethoden und die gebildeten Produkte, welche durch Röntgenpulverdiffraktometrie und WDXS bestimmt wurden.

Ansatz	Hauptprodukt	Nebenprodukt(e)
$\text{RuGa}_2\text{In}^0$	$\text{RuGa}_3$	$\text{In}^3$
$\text{RuGaIn}_2^0$	$\text{Ru}_{0,996(3)}\text{Ga}_{2,005(5)}^2$	$\text{In}^3$
$\text{RuGa}_{0,75}\text{In}_{2,25}^1$	$\text{Ru}_{0,991(3)}\text{Ga}_{0,32(4)}\text{In}_{2,69(4)}^2$	$\text{RuGa}_2, \text{RuGa}$
$\text{RuGa}_{1,50}\text{In}_{1,50}^1$	$\text{RuGa}_2$	$\text{Ru}_{0,972(8)}\text{Ga}_{0,32(4)}\text{In}_{2,71(4)}^2, \text{RuGa}$
$\text{RuGa}_{2,25}\text{In}_{0,75}^1$	$\text{RuGa}_2$	$\text{RuIn}_3$

<sup>0</sup> Synthese im Bridgman-Ofen (Ru:(Ga/In) im Massenverhältnis 1:10)

<sup>1</sup> Fest-Flüssig-Reaktion (nomineller Ansatz) und anschließende SPS-Verdichtung

<sup>2</sup> WDXS-Messung

<sup>3</sup> Entfernung mit verdünnter Salzsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$ )

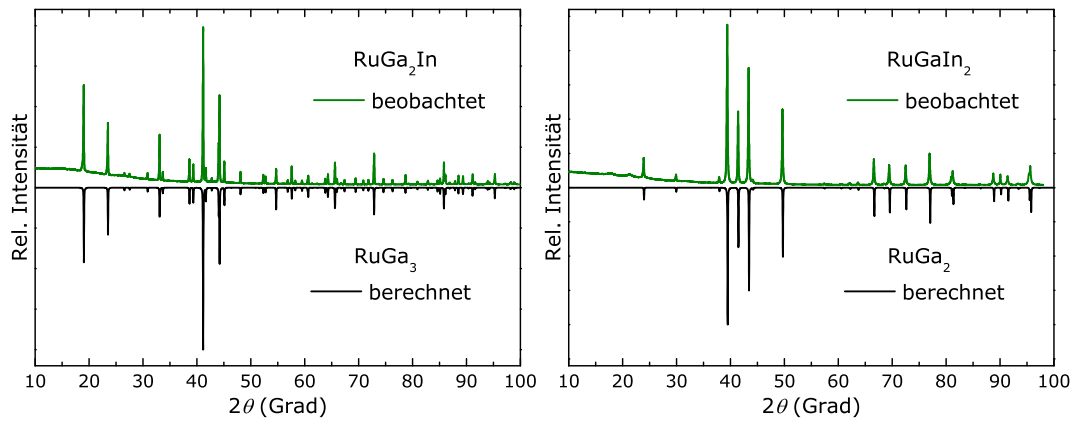


Abbildung 4.6.: Beobachtete Röntgenpulverdiffraktogramme von gezüchteten Kristallen nach dem Bridgman-Verfahren (oben). Gegenübergestellt sind die theoretisch berechneten Beugungsbilder der tatsächlich erhaltenen Phasen (unten,  $\text{Cu K}\alpha_1$ -Strahlung).

Komponente kann für  $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$  nicht angewendet werden. Dies ist zunächst verwunderlich, da bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von In ( $T > 430 \text{ K}$ ) eine vollständige Mischung von Ga und In über den gesamten Konzentrationsbereich festgestellt wurde [71, 86]. Nur bei tiefen Temperaturen ( $T < 288 \text{ K}$ ) zeigt sich eine sehr große Mischungslücke mit Mischkristallen von nur 2,2 Atom-% Gallium in Indium und einer vernachlässigbaren Löslichkeit von Indium in Gallium. Vermutlich ist die Verbin-

dungsbildung im System Ga-Ru gegenüber der im System In-Ru deutlich bevorzugt. In nominellem  $\text{RuGa}_2\text{In}$  dient In als Flussmittel und es bildet sich quantitativ  $\text{RuGa}_3$  (siehe Abb. 4.6 links). Dies konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie von ca. 100 mg zufällig gewählter Kristalle nachgewiesen werden. Die gleiche Analyse für  $\text{RuGaIn}_2$  zeigt ausschließlich das Ga-ärmere  $\text{RuGa}_2$  (siehe Abb. 4.6 rechts). In beiden Proben bildete sich keine weitere Phase (z.B.  $\text{RuIn}_3$ ). Aus diesen Gründen wurde im weiteren Verlauf die in Kapitel 3 erarbeitete Fest-Flüssig-Reaktion angewandt, wofür  $\text{H}_2$ -reduziertes Ruthenium verwendet wurde. Die Synthesen von  $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$  ( $x = 0,75, 1,50$  und  $2,25$ ) führen zu Mischungen aus  $\text{Ru}_{0,991(3)}\text{Ga}_{0,32(4)}\text{In}_{2,69(4)}$ ,  $\text{RuGa}_2$ ,  $\text{RuGa}$  und  $\text{RuIn}_3$  in variierender Zusammensetzung. In Proben  $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$  ( $x \leq 1,50$ ) wurden Anteile des Mischkristalls  $\text{Ru}_{0,991(3)}\text{Ga}_{0,32(4)}\text{In}_{2,69(4)}$  als Teil eines Phasengemenges gefunden, welcher die Löslichkeitsgrenze von Ga mit  $x \approx 0,32$  in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Ga}_x$  darstellt.

### 4.3.2. Polykristallines $\text{RuGa}_2$

Die binäre Verbindung  $\text{RuGa}_2$  zeigt interessante TE Eigenschaften mit hohen  $ZT$ -Werten ( $ZT_{\text{max}} = 0,50$  [87]). Deshalb folgten weitere chemische und TE Untersuchungen.  $\text{RuGa}_2$  ist ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke von 0,42 eV [88]. Die Phase erweckt strukturellchemisch ein sehr großes Interesse da sie in der  $\text{TiSi}_2$ -Struktur (Raumgruppe  $Fddd$ ), der kleinsten Baueinheit für Nowotny-Chimney-Ladder-Phasen, kristallisiert [89, 90]. Für  $\text{RuGa}_2$  sind einige Messungen der TE Eigenschaften in der Literatur angegeben, welche alle von der gleichen Arbeitsgruppe stammen [76, 87, 91]. Die Synthese der Proben erfolgte jeweils im Lichtbogenofen mit anschließender Verdichtung mittels SPS ohne Variation der Parameter. Ein Schmelz-Regulus wurde einer zusätzlichen Temperung über 24 h unterzogen [91], wobei die beiden anderen Messkörper ohne Temperung auf gleichem Wege hergestellt wurden [76, 87]. Die chemische Zusammensetzung und Gitterparameter sind nur in einer Veröffentlichung angegeben [91].

Bei einem Kristallzuchtversuch zur Mischkristallreihe  $\text{RuGa}_{3-x}\text{In}_x$  mit einer Ausgangszusammensetzung  $\text{Ru}:\text{Ga}:\text{In} = 1:3,3:6,7$  wurden nach dem Bridgman-Verfahren und Auflösen des überschüssigen Flussmittels in verdünnter Salzsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$ ) quantitativ Einkristalle von  $\text{RuGa}_2$  erhalten (Vgl. Abb. 4.6 rechts und Tab. 4.3). Die  $\text{RuGa}_2$ -Einkristalle hatten eine Länge von wenigen Zehntel Millimetern und waren somit für eine Messung der TE Eigenschaften ungeeignet. Für polykristalline Proben wurden einige Einkristalle fein gepulvert und mit der SPS verdichtet (siehe Abschnitt 2.1.4). Ein kompakter Messkörper mit einer Verdichtung von 98 % der kristallographischen Dichte wurde erhalten.

Die Röntgenpulveraufnahmen der Einkristalle und der polykristallinen Probe von  $\text{RuGa}_2$

zeigen ausschließlich Reflexe, welche mit orthorhombischen Zelle der  $\text{TiSi}_2$ -Struktur ( $Fddd$ ) indiziert wurden. Die verfeinerten Gitterparameter zeigen mit Einbeziehung der dreifachen Standardabweichung eine sehr kleine Abweichung von einem Hundertstel Ångström für den  $a$ -Gitterparameter und weniger für die Gitterparameter  $b$  und  $c$  (siehe Tab. 4.4). Mit den nicht-standardisierten Gitterparametern aus der Literatur [91] ist innerhalb der dreifachen Standardabweichung eine gute Übereinstimmung zu verzeichnen.

Tabelle 4.4.: Chemische Zusammensetzung und Gitterparameter für  $\text{RuGa}_2$ : Die Einkristalle wurden mit dem Bridgman-Verfahren gezüchtet und die polykristalline Probe aus gepulverten Einkristallen und anschließender SPS-Verdichtung synthetisiert. Zum Vergleich sind in der Literatur verfügbare Daten angegeben.

Chemische Zusammensetzung	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Bemerkung
$\text{Ru}_{0,996(3)}\text{Ga}_{2,005(5)}$ <sup>1</sup>	8,7097(7)	8,1920(6)	4,7460(4)	338,63(1)	Einkristall
$\text{Ru}_{1,005(4)}\text{Ga}_{1,995(4)}$ <sup>1</sup>	8,7139(4)	8,1952(4)	4,7487(3)	339,11(1)	polykristallin
$\text{Ru}_{0,948}\text{Ga}_{2,052}$ <sup>2</sup>	8,7119	8,1903	4,7466	338,68(1)	[91]

<sup>1</sup> WDXS-Messung

<sup>2</sup> EDXS-Messung, Präparation mittels Lichtbogenofen und SPS

Das Gefüge einiger  $\text{RuGa}_2$ -Einkristalle und einer polykristallinen Probe, welche aus gepulverten Einkristallen mit anschließender SPS-Verdichtung präpariert wurde, ist in Abb. 4.7 dargestellt. Die metallografischen Untersuchungen zeigen Einkristalle, welche entlang einer Vorzugsrichtung wachsen (siehe Abb. 4.7a-b). Die Einkristalle weisen einige wenige Hohlräume auf und sind frei von Nebenphasen oder restlichem Flussmittel (siehe Abb. 4.7a). Für die polykristalline Probe ist ein homogenes, kompaktes Gefüge mit Korngrößen deutlich unter  $100\text{ }\mu\text{m}$  zu beobachten (siehe Abb. 4.7c-d). Es ist keine Zersetzung von  $\text{RuGa}_2$  oder eine Ausscheidung von z. B. elementarem Gallium an den Korngrenzen zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung für Einkristalle und polykristallines Material von  $\text{RuGa}_2$  ist innerhalb der zweifachen Standardabweichung gleich und entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung 1:2 (siehe Tab. 4.4).

Die TE Eigenschaften für polykristallines  $\text{RuGa}_2$  sind über den gesamten Temperaturbereich in Abb. 4.8 im Vergleich mit den verfügbaren Literaturdaten aufgeführt [76, 87, 91]. Gemäß Abschnitt 2.3 werden die TE Eigenschaften bei Temperaturen unterhalb und oberhalb RT mit verschiedenen Methoden ermittelt. Der kleine Sprung bei 373 K in den Messungen ist auf die Nutzung der unterschiedlichen Messmethoden zurückzuführen. Bei

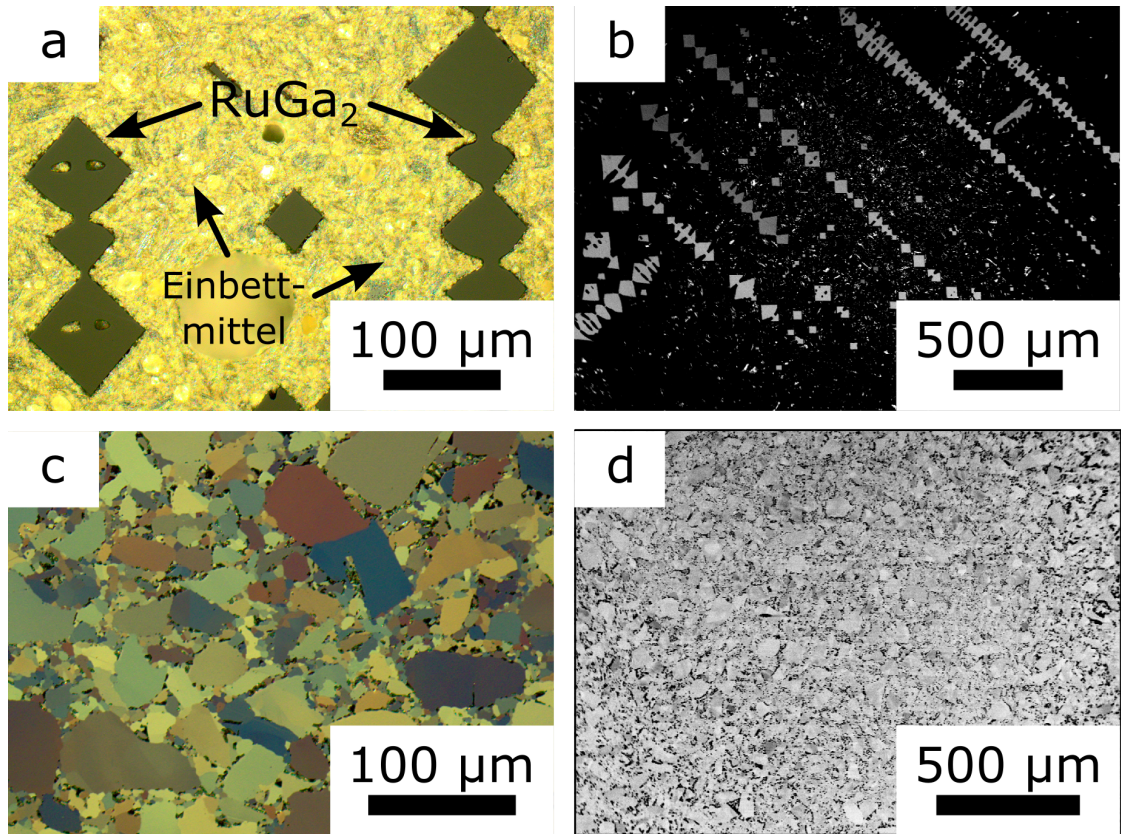


Abbildung 4.7.: Gefüge von  $\text{RuGa}_2$ : (a, b) Einkristalle wurden mit dem Bridgman-Verfahren gezüchtet und (c, d) polykristalline Probe aus gepulverten Einkristallen und anschließender SPS-Verdichtung synthetisiert. Gezeigt sind Aufnahmen im polarisierten Licht auf der linken Seite und Rückstreuelektronenbilder auf der rechten Seite.

Messungen im TT-Bereich kommt es bei der Erhöhung der Temperatur zu Wärmeverlusten, welche das Messsignal verfälschen können. Dennoch ist eine gute Übereinstimmung der verschiedenen Messprinzipien zu erkennen.

Der elektrische Widerstand für polykristallines  $\text{RuGa}_2$  ist in Abb. 4.8a dargestellt und zeigt halbleitendes Verhalten. Im Vergleich mit den Literaturdaten, welche eine gewisse Streuung aufweisen, ist eine Verringerung der Messwerte unterhalb 600 K zu erkennen. Der Unterschied kann vermutlich auf die verschiedenen experimentellen Verdichtungen für die Sinterkörper zurückgeführt werden, welche in der Literatur im Bereich zwischen 90-95 % der kristallographischen Dichte angegeben sind [76, 87, 91]. Durch eine erhöhte Verdichtung von 98 % der kristallographischen Dichte der eigenen Probe sind die Kontaktwiderstände verringert, wodurch der elektrische Widerstand kleinere Werte aufweist.

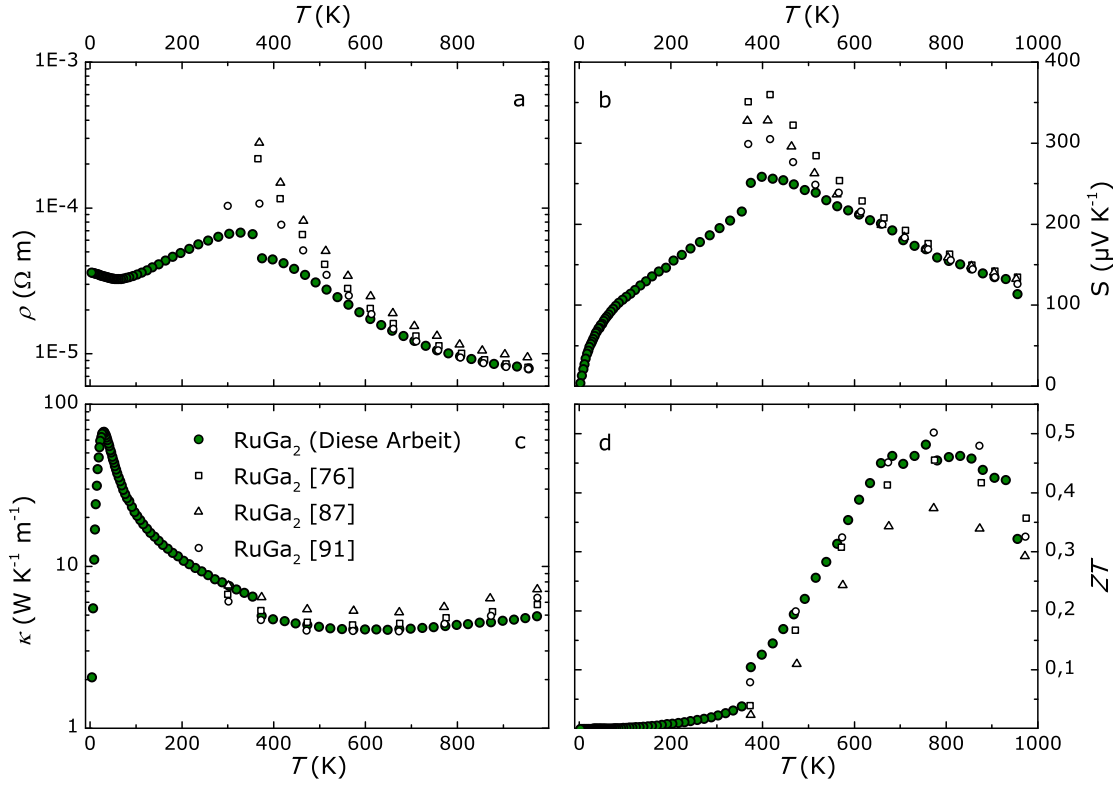


Abbildung 4.8.: Thermoelektrische Eigenschaften von polykristallinem  $\text{RuGa}_2$  nach SPS im Vergleich mit verfügbaren Literaturdaten [76, 87, 91].

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten für polykristalline Materialien von  $\text{RuGa}_2$  ist in Abb. 4.8b aufgeführt. Polykristallines  $\text{RuGa}_2$  zeigt ein hohes Maximum von  $259(13) \mu\text{V K}^{-1}$  bei 398 K und ausschließlich  $p$ -leitendes Verhalten über den gesamten Temperaturbereich. Verglichen mit den Literaturdaten sind im Bereich 400-600 K Abweichungen zu erkennen. Eine unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration könnte als Ursache für die höheren Seebeck-Koeffizienten in der Literatur herangezogen werden, da die chemische Zusammensetzung leicht variiert (Vgl. Tab. 4.4). Ebenso könnten unterschiedliche Gefüge eine Rolle spielen. Eine abschließende Aussage kann dazu aber nicht getroffen werden, da in den Gefügebildern in [76, 91] keine Korngrenzen erkennbar sind.

Die thermische Leitfähigkeit für polykristallines  $\text{RuGa}_2$  ist in Abb. 4.8c dargestellt und zeigt bei Temperaturen oberhalb RT im Rahmen des experimentellen Fehlers von ca. 20 % eine sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur verfügbaren Daten [76, 87, 91]. Das Minimum der eigenen Probe liegt bei  $\kappa_{\min}(540-700 \text{ K}) \approx 4,1(8) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Die thermische Leitfähigkeit von  $\text{RuGa}_2$  kann durch Substitution in  $\text{Ga}_{66,6}\text{Ru}_{33,4-x}\text{Re}_x$  ( $x = 0 - 0,5$ ) nicht gesenkt werden [92].

Aufgrund der elektronischen Eigenschaften mit einem relativ geringen elektrischen Widerstand für einen Halbleiter verbunden mit hohen Seebeck-Koeffizienten werden hohe TE Gütwerte erreicht:  $ZT_{\text{max}}(756 \text{ K}) = 0,48(12)$ . Die Literaturergebnisse zu chemischen Substitutionen in  $\text{RuGa}_2$  lassen den Schluss zu, dass die Ladungsträgerkonzentration nicht weiter optimiert werden kann [92, 93]. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Versuche zu  $\text{RuGa}_2$  und seinen Substitutionsvarianten unternommen.

## 5. Die intermetallische Verbindung $\text{FeGa}_3$ und ihre Substitutionsvarianten

### 5.1. Vorbetrachtungen

Über den intermetallischen Halbleiter  $\text{FeGa}_3$  sind zahlreiche Veröffentlichungen vorhanden. Im Folgenden wurde der Homogenitätsbereich der Verbindung untersucht und die Ergebnisse im Zusammenhang mit bekannten Literaturwerten diskutiert. Danach wurde auf die TE Eigenschaften der binären Verbindung eingegangen. Halbleitendes Verhalten wurde an polykristallinen Materialien [78] und Einkristallen gemessen [37]. Ein Bericht über metallisches Verhalten konnte nicht verifiziert werden [94]. Vermutlich ist dies auf restliches Gallium an der Probenoberfläche zurückzuführen, was bereits bei  $\text{RuIn}_3$  beobachtet wurde [44].

Zu Beginn dieser Arbeit lag keine systematische Studie der TE Eigenschaften zur Substitution von  $\text{FeGa}_3$  als Stammverbindung vor. Deshalb wurden in der Folge geeignete Substitutionselemente für  $\text{FeGa}_3$  gesucht. Für  $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  ( $x \leq 0,1$ ) sind elektronische Eigenschaften berichtet [95]. Kürzlich wurde über  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Sn}_x$  mit einem Gütewert  $ZT_{\text{max}} = 0,14$  (für  $x = 0,12$ ) berichtet [96].

$\text{FeGa}_3$  zeigt interessante physikalische Eigenschaften und wird deshalb momentan sehr intensiv untersucht. So wurden z. B. Einkristalle der festen Lösung  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) für Experimente zur Nuklearen Quadrupol Resonanz Spektroskopie synthetisiert [97, 98]. Für magnetische Messungen und Untersuchungen zur Wärmekapazität wurden bereits Mischkristalle  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$  ( $x \leq 0,41$ ) [99, 100] und  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $x \leq 0,06$ ) [101] präpariert. Richtungsabhängige Messungen der TE Eigenschaften für  $\text{FeGa}_3$  sind berichtet, wobei aber kleine Ga-Einschlüsse in den orientierten Einkristallen zu beobachten sind [102]. Deshalb wurden  $\text{FeGa}_3$ -Einkristalle gezüchtet und ein polykristallines Material der gleichen Zusammensetzung hergestellt. Die Diskussion des Einflusses des Gefüges auf die TE Eigenschaften von  $\text{FeGa}_3$  bildet das Ende dieses Kapitels.

## 5.2. Präparation von polykristallinem $\text{FeGa}_3$ und $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$ ( $\text{E} = \text{Al, In, Zn, Ge}$ )

### 5.2.1. Die Basisverbindung $\text{FeGa}_3$

#### Chemische Charakterisierung

Die Synthese von binärem, polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  erfolgte analog zu  $\text{RuIn}_3$  mit einer Fest-Flüssig-Reaktion der entsprechenden Elemente. Zum Finden einer geeigneten Reaktionstemperatur wurde eine Reaktions-DTA einer Modellreaktion  $\text{Fe} + 3\text{Ga} \rightarrow \text{FeGa}_3$  angefertigt. Der gemessene Wärmefluss in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 5.1 dargestellt. Ein deutliches exothermes Signal beginnend bei ca. 600 K kennzeichnet die Reaktion von flüssigem Gallium mit festem Eisen. Die Bildung von  $\text{FeGa}_3$  läuft vermutlich mehrstufig ab, da das exotherme Signal eine Aufspaltung mit Anfangstemperaturen von ca. 600 K und 650 K zeigt. Die anschließende Zersetzung der Verbindung beginnt um 1100 K, wobei das breitschultrige Signal eine peritektische Zersetzung, wie in der Literatur angegeben, nahe legt [103]. Die Zersetzungstemperatur von 1100(5) K und die Liquidustemperatur von 1140(5) K konnten mittels einer DSC-Messung von phasenreinem Material verifiziert werden (siehe Einschub in Abb. 5.1). Somit wurde eine Reaktionstemperatur zur Synthese von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  von 973 K gewählt, da die Bildung der Verbindung weit unterhalb dieser Temperatur stattfindet und eine darauffolgende Zersetzung oberhalb dieser Temperatur abläuft.

Die wenigen publizierten Informationen bezüglich des Homogenitätsbereichs der Verbindung sind widersprüchlich. Die Phase  $\text{FeGa}_3$  wird mit einem Homogenitätsbereich von 71,8 bis 76,7 Atom-% Gallium [104] und gegensätzlich, basierend auf Daten magnetothermischer Messungen, als Strichphase berichtet [105]. Später durchgeführte DTA-Messungen im System Fe–Ga bestätigen  $\text{FeGa}_3$  mit konstanter Zusammensetzung [106]. Das Wissen über einen Homogenitätsbereich ist für die Einkristallzucht von großer Bedeutung.

Zur Bestimmung des Homogenitätsbereichs von  $\text{FeGa}_3$  wurden die in Tab. 5.1 angegebenen Proben mit einer Fest-Flüssig-Reaktion präpariert und mittels SPS verdichtet. In Abb. 5.2 ist die Röntgenpulveraufnahme für eine Probe mit stöchiometrischer Zusammensetzung gezeigt. Die auftretenden Reflexe können mit der tetragonalen Zelle der  $\text{FeGa}_3$ -Struktur ( $P4_2/mnm$ ) indiziert werden. Die verfeinerten Gitterparameter der präparierten Proben sind in Tab. 5.1 zusammengefasst. Der Gitterparameter für  $\text{FeGa}_3$  im Gusszustand und nach der SPS-Behandlung ist innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich (Vgl. Tab. 5.1). Die Gitterparameter für binäres  $\text{FeGa}_3$  sind mit jüngeren



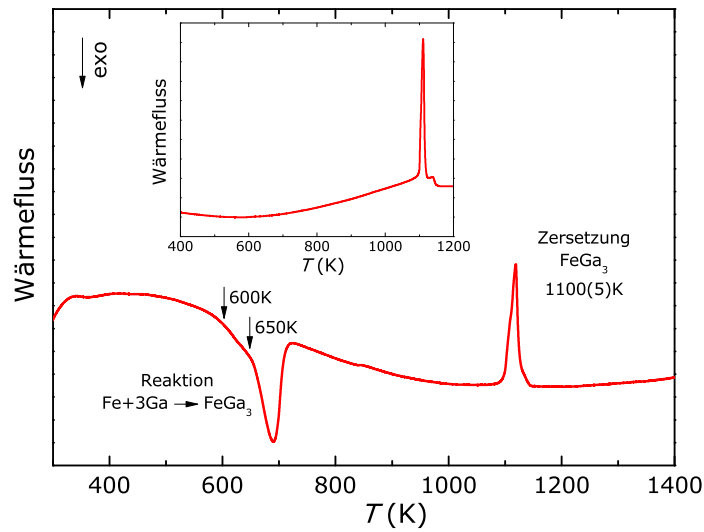


Abbildung 5.1.: DTA-Messung einer Modellreaktion  $\text{Fe} + 3\text{Ga} \rightarrow \text{FeGa}_3$  mit gekennzeichneten Anfangstemperaturen der endo- bzw. exothermen Signale. Der Einschub zeigt eine DSC-Messung im geschlossenen Ta-Tiegel von phasenreinem Material und verifiziert die peritektische Zersetzung von  $\text{FeGa}_3$ .

publizierten Daten vergleichbar [96]. Eine leichte Abweichung zeigt sich im Vergleich mit älteren Daten, welche aber teilweise ohne Standardabweichung angegeben sind [43, 107] oder eine sehr große Streuung aufweisen [104]. Zu den Daten in [95] zeigt sich eine signifikante Abweichung. Diese wird in Bezug mit den TE Eigenschaften von binärem  $\text{FeGa}_3$  erläutert. Durch die Kompaktierung mittels SPS wurde eine Verdichtung des Materials von nahezu 100 % der kristallographischen Dichte erreicht. In Abb. 5.3 ist das Gefüge von  $\text{FeGa}_3$  vor und nach der SPS-Behandlung gezeigt. Im Gusszustand in Abb. 5.3 links ist ein feinkörniges Gefüge mit vielen Hohlräumen und Löchern zu erkennen. Quantitative Analysen mittels EDXS zeigen ausschließlich  $\text{FeGa}_3$  und keine weiteren Nebenphasen. Nach der Verdichtung mittels SPS bleibt das Gefüge unter Beibehaltung der Korngrößen erhalten (siehe Abb. 5.3 rechts). Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen, dass keine Zersetzung von  $\text{FeGa}_3$  und keine Ausscheidungen von z. B. elementarem Ga auf den Korngrenzen zu beobachten sind. Die chemische Zusammensetzung, welche durch WDXS-Messung bestimmt wurde, zeigt für  $\text{FeGa}_3$  im Gusszustand und nach der SPS-Behandlung keine Variation innerhalb der zweifachen Standardabweichung (Vgl. Tab. 5.1).

Tabelle 5.1.: Gitterparameter für polykristallines  $\text{FeGa}_3$  nach SPS. Die experimentelle Zusammensetzung wurde mittels WDXS bestimmt. Zum Vergleich sind die verfügbaren Literaturdaten angegeben.

Nominelle Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Experimentelle Zusammensetzung
$\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_3$	6,2658(2)	6,5588(2)	257,50(1)	$\text{Fe}_{1,025(3)}\text{Ga}_{2,975(8)}$
$\text{Fe}_{1,25}\text{Ga}_3$	6,2660(2)	6,5591(4)	257,53(1)	$\text{Fe}_{1,026(3)}\text{Ga}_{2,974(8)}$
$\text{FeGa}_3^0$	6,2658(1)	6,5587(2)	257,50(1)	$\text{Fe}_{0,991(9)}\text{Ga}_{3,01(2)}$
$\text{FeGa}_3$	6,2661(2)	6,5599(3)	257,57(1)	$\text{Fe}_{1,015(3)}\text{Ga}_{2,985(8)}$
$\text{FeGa}_3$ [78]	—	—	—	$\text{Fe}_{0,972}\text{Ga}_{3,028}$
$\text{FeGa}_3$ [95]	6,251	6,553	256,06	—
$\text{FeGa}_3$ [96]	6,266 <sup>1</sup>	6,559 <sup>1</sup>	257,52	—
$\text{FeGa}_3$ [43]	6,2628	6,5559	257,14(1)	—
$\text{FeGa}_3$ [104]	6,260(5)	6,580(5)	257,85(1)	$\text{Fe}_{1,128}\text{Ga}_{2,872}$ $\text{Fe}_{0,972}\text{Ga}_{3,028}$
$\text{FeGa}_3$ [107]	6,256	6,560	256,74(1)	—

<sup>0</sup> im Gusszustand, EDXS

<sup>1</sup> Aus Grafik entnommen

Die Röntgenpulveraufnahme der Probe der Fe-reichen Seite  $\text{Fe}_{1,25}\text{Ga}_3$  zeigt die binären Verbindungen  $\text{FeGa}_3$  als Hauptphase und  $\text{Fe}_3\text{Ga}_4$  als Nebenphase. Für die Probe der Ga-reichen Seite  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_3$  wird nach dem Auflösen von überschüssigem Ga mit verdünnter Salzsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$ ) ausschließlich binäres  $\text{FeGa}_3$  identifiziert. In Abb. 5.4 ist das Gefüge der Probe  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_3$  im Gusszustand gezeigt. Zwischen den  $\text{FeGa}_3$ -Körnern mit einer Größe bis zu  $300\text{ }\mu\text{m}$  ist deutlich überschüssiges Gallium zu erkennen. Weitere Nebenphasen wurden nicht identifiziert. Die verfeinerten Gitterparameter für Proben der Fe-reichen und Ga-reichen Seiten weisen im Vergleich zu einer Probe mit stöchiometrischer Zusammensetzung innerhalb der dreifachen Standardabweichung keine Änderung auf (Vgl. Tab. 5.1). Die chemische Zusammensetzung der binären Proben von  $\text{FeGa}_3$  nach SPS ist innerhalb der zweifachen Standardabweichung vergleichbar. Somit zeigt sich für die Verbindung  $\text{FeGa}_3$  in Abhängigkeit von der Ausgangszusammensetzung keine Variation in der chemischen Zusammensetzung der erhaltenen Produkte. Deshalb kann die Zucht von Einkristallen von  $\text{FeGa}_3$  aus dem Bereich  $\text{FeGa}_3 + \text{Ga}$  des Systems Fe–Ga erfolgen

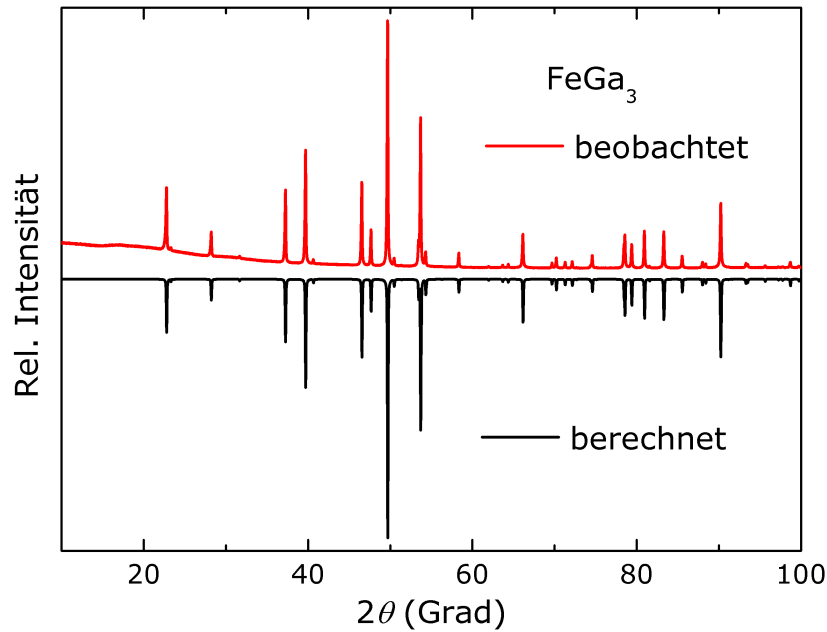


Abbildung 5.2.: Röntgenpulverdiffraktogramm für  $\text{FeGa}_3$  nach einer Fest-Flüssig-Reaktion mit anschließender SPS-Behandlung (oben) im Vergleich mit dem theoretisch berechneten Beugungsbild (unten,  $P4_2/mnm$ ,  $\text{Co K}\alpha_1$ -Strahlung).

### Thermoelektrische Eigenschaften

Aufgrund der Ergebnisse der chemischen Charakterisierung wurde ausschließlich die Probe mit stöchiometrischem Ansatz hinsichtlich ihrer TE Eigenschaften untersucht, welche in Abb. 5.5 mit allen verfügbaren Literaturdaten für polykristallines  $\text{FeGa}_3$  zusammengefasst sind [78, 95, 96]. Alle Proben wurden mittels einer Fest-Flüssig-Reaktion präpariert. Die Kompaktierung der Messkörper erfolgte aber mit unterschiedlichen Verfahren. Die Daten bei tiefen Temperaturen wurden an  $\text{FeGa}_3$  gemessen, welches durch Kaltpressen verdichtet wurde [95]. Ein Formkörper von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  wurde durch Heißpressen (Druck: 100 MPa, Maximaltemperatur: 973-1000 K) hergestellt und zeigte eine Verdichtung von 97 % der kristallographischen Dichte [78]. Weiterhin wurde  $\text{FeGa}_3$  durch SPS-Kompaktierung (Druck: 57 MPa, Maximaltemperatur: 853 K) mit einer Verdichtung von 95 % der kristallographischen Dichte synthetisiert [96]. Die eigene Probe wurde mittels SPS (Druck: 90 MPa, Maximaltemperatur: 873 K) präpariert, wodurch eine Verdichtung von nahezu 100 % erreicht wurde.

Die Daten für den elektrischen Widerstand sind in Abb. 5.5a zusammengefasst und zeigen typisches Halbleiterverhalten. Im HT-Bereich ist nahezu identisches Verhalten mit den Literaturwerten zu beobachten [78, 96]. Bei tiefen Temperaturen unterhalb RT zeigt

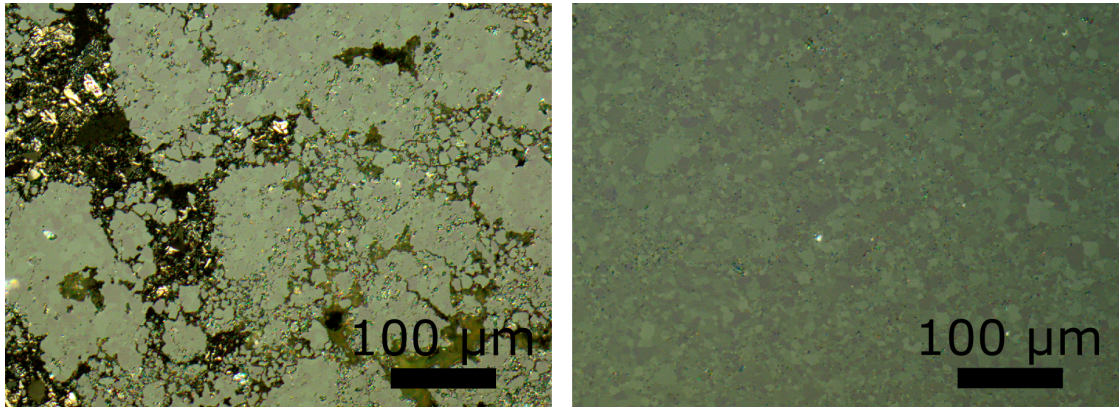


Abbildung 5.3.: Gefüge von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  in polarisiertem Licht im Gusszustand (links) und nach SPS (rechts).

sich eine Verringerung des elektrischen Widerstands im Vergleich mit publizierten Messungen [95]. Diese Abweichung könnte auf eine geringere Verdichtung der Probe durch Kaltpressen [95] zurückgeführt werden, wodurch sich die Kontaktwiderstände und damit der elektrische Widerstand erhöhen würde. Andererseits zeigt der berichtete Gitterparameter dieser Probe [95] die größte Abweichung zu den eigenen Werten (Vgl. Tab. 5.1). Eine chemische Zusammensetzung ist in dieser Veröffentlichung nicht angegeben [95], sodass eine eventuell verschiedene Ladungsträgerkonzentration nicht diskutiert werden kann.

Der Seebeck-Koeffizient für polykristallines  $\text{FeGa}_3$  ist in Abb. 5.5b dargestellt und zeigt durchweg negative Werte. Die in der Literatur angegebene Messung bei tiefen Temperaturen unterhalb RT ist durch einen mehrfachen Krümmungswechsel zwischen 80–350 K gekennzeichnet [95] und weist eine große Diskrepanz zu den eigenen Daten auf. Der mehrfache Krümmungswechsel deutet auf einen stark konkurrierenden Ladungsträgertransport durch Nebenphasenanteile hin, da die chemische Zusammensetzung der Probe aber in der Publikation nicht ausreichend erläutert wird [95], kann hierzu keine Wertung vorgenommen werden. Der Krümmungswechsel in den eigenen Daten wird im weiteren Verlauf der Arbeit durch einen Phonon-drag-Effekt in  $\text{FeGa}_3$  erklärt (siehe Abschnitt 5.3). Bei Temperaturen über 400 K ist eine gute Vereinbarkeit mit den veröffentlichten Messungen zu beobachten [78, 96].

Eine Gegenüberstellung der thermischen Leitfähigkeit mit den verfügbaren Literaturdaten ist in Abb. 5.5c gezeigt. Im Temperaturbereich oberhalb 400 K ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten zu beobachten [78, 96]. Die minimalen thermischen Leitfähigkeiten von  $2,8(6) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (eigene Messung),  $2,3(5) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  [78]

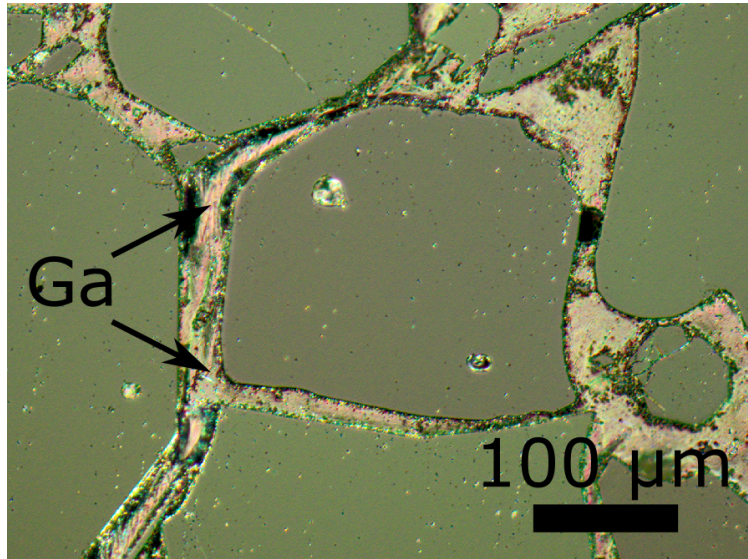


Abbildung 5.4.: Gefüge von polykristallinem  $\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_3$  im Gusszustand in polarisiertem Licht.

und  $3,0(6) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  [96] bei ca. 600 K sind innerhalb des Fehlers (eine Standardabweichung) sehr gut miteinander vergleichbar. Die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen unterhalb 400 K zeigt eine deutliche Abweichung mit einem Minimum von  $2,0(4) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  [95] bei bereits 360 K. Als Erklärung für die Abweichung könnte eine geringere Verdichtung der Probe durch Kaltpressen [95] oder Nebenphasenanteile dienen, welche als Streuzentren für Phononen wirksam wären.

Insgesamt wird für binäres  $\text{FeGa}_3$  ein geringer TE Gütewert von  $ZT_{\text{max}}(731 \text{ K}) = 0,03(1)$  ermittelt. Da aber  $\text{RuIn}_3$  in binärer Form ebenfalls eine schlechte TE Aktivität zeigt, welche durch Substitution um das 11-fache gesteigert werden kann (siehe Abschnitt 3.3.5), soll im Folgenden ein geeignetes Substitutionselement für  $\text{FeGa}_3$  gefunden werden.

### 5.2.2. Chemische Charakterisierung von $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$

Aufgrund der höheren TE Aktivität durch Substitution der In-Position im Vergleich zur Ru-Position in  $\text{RuIn}_3$ , soll im Folgenden ein geeignetes Substitutionselement für die Ga-Position in  $\text{FeGa}_3$  zur Verbesserung der TE Leistung untersucht werden. Als Substituenten wurden die nächsten Nachbarn des Galliums gewählt: Die isoelektronischen Elemente Aluminium und Indium, Zink als  $p$ -Dotierung und Germanium als  $n$ -Dotierung. Die Substitutionsvarianten wurden mit einer Fest-Flüssig-Reaktion einer stöchiometrischen Mischung der Elemente synthetisiert und anschließend mittels SPS kompaktiert (siehe Abschnitt 2.1.4). Die präparierten Proben sind in Tab. 5.2 aufgeführt.

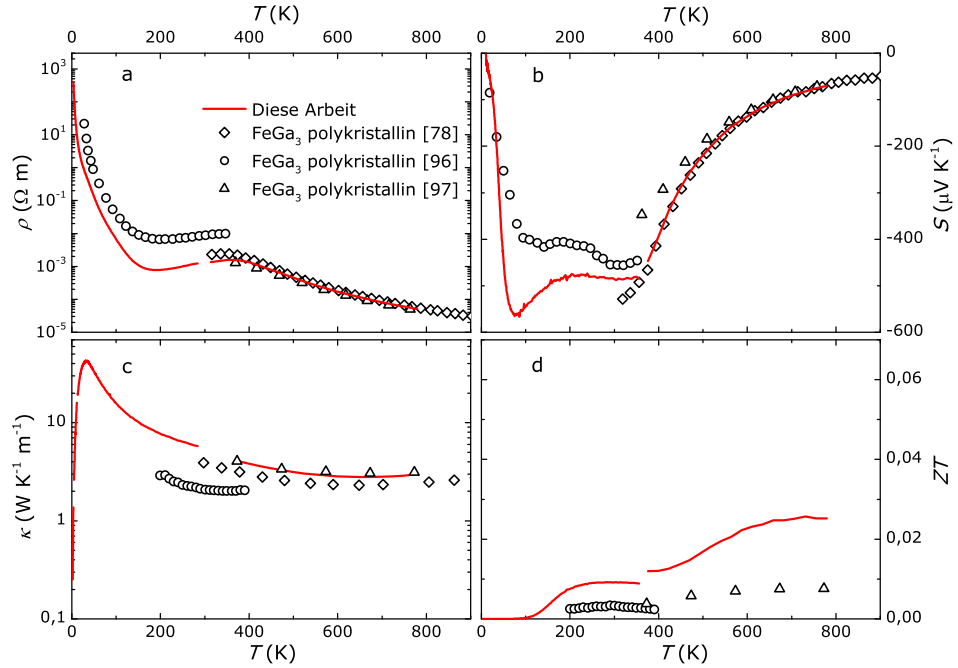


Abbildung 5.5.: Thermoelektrische Eigenschaften von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  im Vergleich mit Literaturdaten [78, 95, 96].

Die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme der  $\text{FeGa}_3$ -Substitutionsvarianten wurden mit der tetragonalen Zelle der  $\text{FeGa}_3$ -Struktur ( $P4_2/mnm$ ) indiziert. Im Einklang mit vorherigen Substitutionsexperimenten an den isostrukturellen Verbindungen  $\text{RuIn}_3$  [63, 79],  $\text{RuGa}_3$  [96] und  $\text{FeGa}_3$  [96, 99, 100] ist bei einer Substitution der Hauptgruppenelemente mit kleiner Konzentration keine Änderung des Gitterparameters  $a$  zu beobachten. Dies kann mit der bevorzugten Besetzung der Ga1-Position in  $\text{FeGa}_3$  erklärt werden, welche größere interatomare Abstände in  $a$ -Richtung im Vergleich zur  $c$ -Richtung aufweist. Dies wurde an Einkristallen der isostrukturellen Kobalt-Systeme  $\text{CoGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  und  $\text{CoIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  experimentell nachgewiesen [38]. Die Resultate der Gitterparameterverfeinerung aller Proben sind in der Abb. 5.6 oben visualisiert und die numerischen Werte in Tab. 5.2 aufgeführt. Die Ergebnisse zur Messung der chemischen Zusammensetzung mittels WDXS/EDXS sind in Abb. 5.6 unten zusammengefasst. Die Gitterparameter und Gefüge werden im Folgenden für jedes Substitutionselement einzeln diskutiert.

Tabelle 5.2.: Gitterparameter, Zellvolumen und experimentelle Zusammensetzung gemessen mittels WDXS für die festen Lösungen  $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{In}, \text{Zn}, \text{Ge}$ ).

Nominelle Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Experimentelle Zusammensetzung
$\text{FeGa}_3$	6,2661(2)	6,5599(3)	257,57(1)	$\text{Fe}_{1,015(3)}\text{Ga}_{2,985(8)}$
$\text{FeGa}_{2,95}\text{Al}_{0,05}$	6,2657(1)	6,5586(2)	257,48(1)	$\text{Fe}_{1,05(1)}\text{Ga}_{2,95(1)}^1$
$\text{FeGa}_{2,90}\text{Al}_{0,10}$	6,2655(1)	6,5590(2)	257,48(1)	$\text{Fe}_{1,04(1)}\text{Ga}_{2,96(1)}^1$
$\text{FeGa}_{2,50}\text{Al}_{0,50}$	6,2602(2)	6,5453(3)	256,51(1)	$\text{Fe}_{1,000(3)}\text{Ga}_{2,440(7)}\text{Al}_{0,560(2)}$
$\text{FeGa}_{2,97}\text{In}_{0,03}$	6,2669(1)	6,5638(2)	257,79(1)	$\text{Fe}_{1,017(3)}\text{Ga}_{2,976(8)}\text{In}_{0,007(1)}$
$\text{FeGa}_{2,94}\text{In}_{0,06}$	6,2676(1)	6,5642(3)	257,86(1)	$\text{Fe}_{1,020(3)}\text{Ga}_{2,969(8)}\text{In}_{0,011(1)}$
$\text{FeGa}_{2,97}\text{Zn}_{0,03}$	6,2665(1)	6,5595(3)	257,59(1)	$\text{Fe}_{1,044(3)}\text{Ga}_{2,950(9)}\text{Zn}_{0,006(1)}$
$\text{FeGa}_{2,94}\text{Zn}_{0,06}$	6,2665(1)	6,5602(2)	257,61(1)	$\text{Fe}_{1,053(9)}\text{Ga}_{2,918(3)}\text{Zn}_{0,029(1)}$
$\text{FeGa}_{2,95}\text{Ge}_{0,05}$	6,2671(1)	6,5526(3)	257,36(1)	$\text{Fe}_{1,014(3)}\text{Ga}_{2,929(8)}\text{Ge}_{0,057(1)}$
$\text{FeGa}_{2,90}\text{Ge}_{0,10}$	6,2691(1)	6,5451(2)	257,23(1)	$\text{Fe}_{1,006(3)}\text{Ga}_{2,898(8)}\text{Ge}_{0,096(1)}$
$\text{FeGa}_{2,80}\text{Ge}_{0,20}$	6,2722(1)	6,5344(2)	257,07(1)	$\text{Fe}_{1,004(3)}\text{Ga}_{2,816(8)}\text{Ge}_{0,181(1)}$

<sup>1</sup> EDXS-Messung

### $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$

Angefertigte Röntgenpulverdiffraktogramme nach der SPS-Behandlung zeigen einphasige Proben. Der Gitterparameter in der Substitutionsreihe  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  bleibt für kleine Substitutionskonzentrationen ( $x \leq 0,10$ ) praktisch unverändert. Da sich die Atomradien von Gallium (122,1 pm [33]) und Aluminium (143,1 pm [33]) unterscheiden, sollte eine Veränderung des Gitterparameters infolge einer Substitution beobachtet werden.

In Abb. 5.7 sind repräsentative Gefügebilder für die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{FeGa}_{2,95}\text{Al}_{0,05}$  dargestellt. Es zeigt sich eine homogene, feinkörnige Mikrostruktur mit einigen Hohlräumen, welche aus einer Verdichtung von 92 % der kristallographischen Dichte resultieren. Durch Messungen mittels EDXS kann keine Substitution von Aluminium in der  $\text{FeGa}_3$ -Matrix nachgewiesen werden.

Eine Erklärung für die ausbleibende Substitution in  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  ( $x \leq 0,10$ ) erscheint zunächst schwierig, denn die isostrukturelle Verbindung  $\text{CoGa}_3$  zeigt für Aluminium eine Löslichkeitsgrenze von  $x = 0,35$  in  $\text{CoGa}_{3-x}\text{Al}_x$  [108]. Zusätzlich lässt sich für Aluminium in flüssigem Gallium eine akzeptable Löslichkeit von  $x \approx 10$  Mol-% dokumentieren [71]. Bisher gibt es im ternären System Al-Fe-Ga keine berichteten Verbindungen [84, 85],



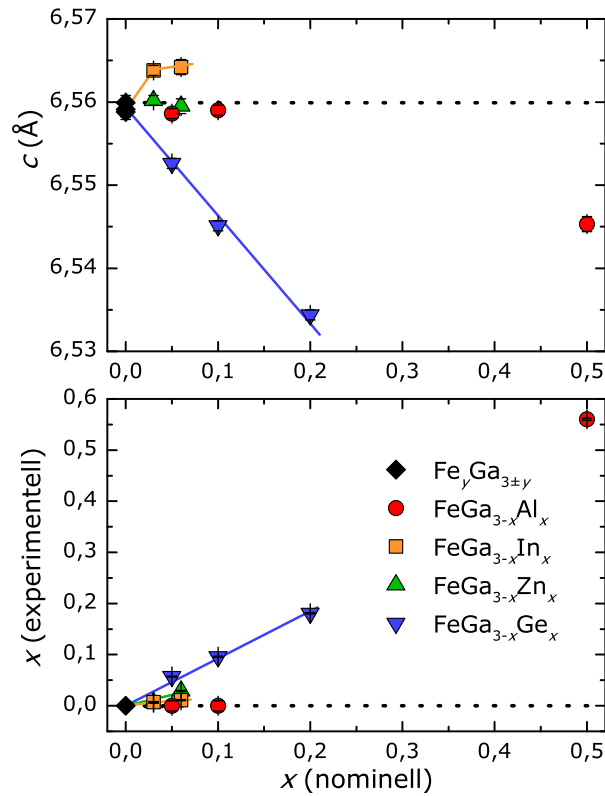


Abbildung 5.6.: Gitterparameter  $c$  der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$  (oben) und experimentelle Zusammensetzung, welche mit Hilfe von WDXS/EDXS bestimmt wurde, aufgetragen gegen die nominelle Zusammensetzung des Substitutionselements (unten). Die farbigen Linien zeichnen den Trend für die jeweilige Substitutionsreihe.

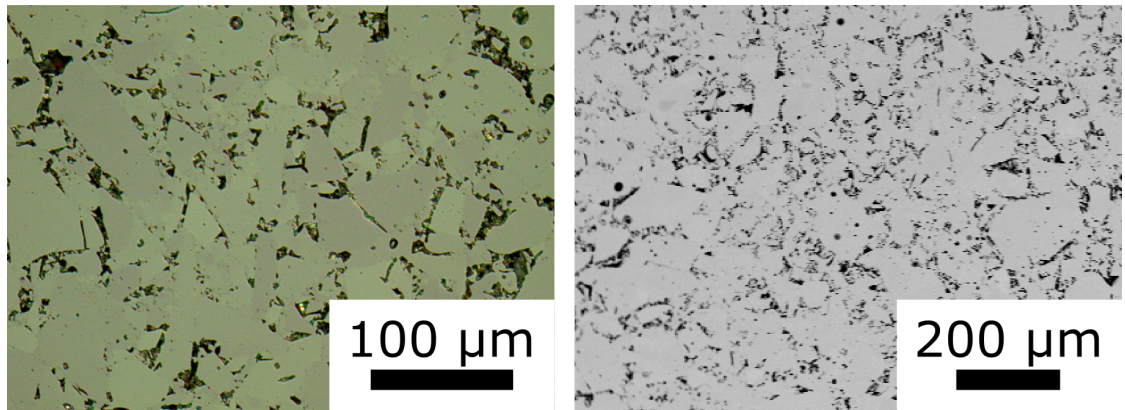


Abbildung 5.7.: Gefüge von polykristallinem  $\text{FeGa}_{2,95}\text{Al}_{0,05}$  nach SPS in polarisiertem Licht (links) und Rückstreuelektronenbild (rechts).



wohingegen im System Al-Co-Ga zusätzlich zur festen Lösung  $\text{CoGa}_{3-x}\text{Al}_x$  die ternäre Phase  $\text{Co}_3\text{Al}_8\text{Ga}$  publiziert ist [109, 110]. Das Ausbleiben der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  ( $x \leq 0,10$ ) muss auf andere als strukturelle Gründe zurückgeführt werden. Kleinste Sauerstoffverunreinigungen spielen dabei wie in Abschnitt 3.3.1 eine entscheidende Rolle: In handelsüblichem Eisenpulver wird mittels chemischer Analyse ein Sauerstoffgehalt von 0,18(1) Masse-% Sauerstoff in Eisen gemessen (Vgl. Tab. 2.1). Das enthaltene Eisenoxid führt zu entsprechenden Reduktionsprozessen, an denen alle eingesetzten Metalle beteiligt sein können. Eine thermodynamische Beschreibung dieser Prozesse kann durch eine Berechnung der freien Reaktionsenthalpie der möglichen Reduktionen mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung erfolgen. Die Ergebnisse sind in einem Ellingham-Diagramm in Abb. 5.8 visualisiert.

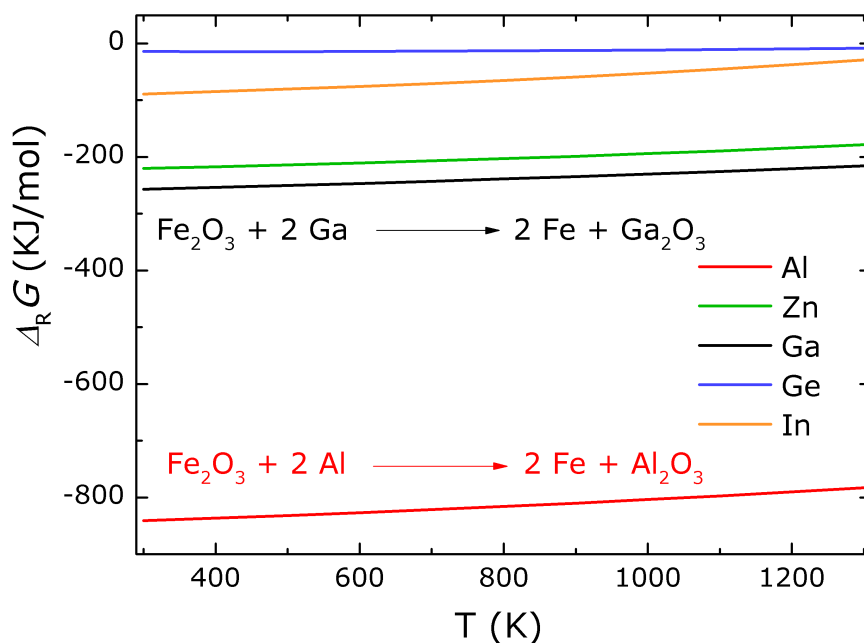


Abbildung 5.8.: Ellingham-Auftragung der freien Reaktionsenthalpie gegen die Temperatur für die Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit in den Ausgangsmischungen enthaltenen Metallen.

Für alle Reaktionen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Aluminium, Gallium, Germanium, Indium und Zink ergibt sich eine negative freie Reaktionsenthalpie. Somit können aus thermodynamischer Sicht alle Prozesse ablaufen, wenngleich für eine Reduktion von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Germanium oder Indium relativ kleine freie Reaktionsenthalpien auftreten (Vgl. Abb. 5.8). In den ternären  $\text{FeGa}_3$ -Systemen mit Substitutionen durch Germanium, Indium und Zink wird bevorzugt eine Reduktion durch Gallium ablaufen. Diese Reaktion ist thermodynamisch

favorisiert, wobei sich Gallium zusätzlich durch einen niedrigen Schmelzpunkt auszeichnet, was zu einer sehr guten lokalen Verfügbarkeit dieses Elements führt [33]. Damit wird die für die Verbindungsbildung zur Verfügung stehende Menge des Substitutionselements nicht beeinflusst. Im Vergleich dazu ist die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so stark begünstigt, dass im System  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  bevorzugt das Aluminium oxidiert wird und somit zur Bildung der festen Lösung nicht mehr zur Verfügung steht. Dieser Effekt kann besonders bei kleinen Substitutionskonzentrationen eine wichtige Rolle spielen.

Zur unterstützenden Klärung des Sachverhaltes wurde eine Probe  $\text{FeGa}_{2,50}\text{Al}_{0,50}$  mit deutlich erhöhter Aluminium-Konzentration auf gleichem Wege synthetisiert. Das gemessene Pulverdiffraktogramm zeigt phasenreines Al-substituiertes  $\text{FeGa}_3$  mit einem deutlich verkleinerten  $a$ - und  $c$ -Gitterparameter, aber keine Nebenphase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Vermutlich liegt diese schwach kristallisiert, wie  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{RuIn}_3$ , oder sogar in amorpher Form vor. Die Gegenüberstellung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  von  $\text{FeGa}_3$  und  $\text{FeGa}_{2,50}\text{Al}_{0,50}$  mit isostrukturellem  $\text{CoGa}_3$  und  $\text{CoGa}_{2,60}\text{Al}_{0,40}$  [108] ergibt eine sehr gute Übereinstimmung. Durch Al-Substitution sinkt der Gitterparameter von  $\text{FeGa}_3$  ( $a = 6,2661(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5599(3) \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu  $\text{FeGa}_{2,50}\text{Al}_{0,50}$  ( $a = 6,2602(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,5453(3) \text{ \AA}$ ). Gleiches zeigt sich durch Al-Substitution in isostrukturellem  $\text{CoGa}_3$  ( $a = 6,242(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,442(1) \text{ \AA}$ ) verglichen mit  $\text{CoGa}_{2,60}\text{Al}_{0,40}$  ( $a = 6,238(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,422(1) \text{ \AA}$ ) [108]. Die nominelle und experimentelle Zusammensetzung korrespondieren gut und bestätigen den Einbau von Aluminium in  $\text{FeGa}_3$  bei größeren Substitutionskonzentrationen (Vgl. Abb. 5.6).

### **$\text{FeGa}_{3-x}\text{In}_x$**

Das Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{FeGa}_{2,97}\text{In}_{0,03}$  und  $\text{FeGa}_{2,94}\text{In}_{0,06}$  zeigt die  $\text{FeGa}_3$ -Substitutionsvarianten deutlich als Hauptphase. Eine Nebenphase mit nur sehr wenigen, sehr schwachen Reflexen konnte nicht indiziert werden. In der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{In}_x$  vergrößert sich der  $c$ -Parameter etwas (Vgl. Tab. 5.2 und Abb. 5.6 oben), weil Indium ( $162,6 \text{ pm}$  [33]) verglichen mit Gallium ( $122,1 \text{ pm}$  [33]) einen größeren Atomradius aufweist. Eine kleine Löslichkeitsgrenze von Indium in  $\text{FeGa}_3$  kann aufgrund des stagnierenden Gitterparameters  $c$  von  $\text{FeGa}_{2,97}\text{In}_{0,03}$  zu  $\text{FeGa}_{2,94}\text{In}_{0,06}$  angenommen werden. Das Gefüge von  $\text{FeGa}_{2,97}\text{In}_{0,03}$  ist in Abb. 5.9 abgebildet. Aufgrund der Verdichtung von 91 % der kristallographischen Dichte zeigen sich Hohlräume in dieser Probe. Eine sehr inhomogene Korngrößenverteilung ist zu erkennen, wobei das Substitutionselement homogen verteilt ist. Die Messung der chemischen Zusammensetzung bestätigt die Löslichkeitsgrenze von Indium in  $\text{FeGa}_3$  mit  $x \approx 0,01$ . Als Nebenphasen wurden Gallium mit einem nicht-quantifizierbaren Sauerstoffanteil und eine nicht näher bestimmte Phase

$\text{Fe}_{11,4}\text{Ga}_{30,9}\text{In}_{57,8}$  in sehr kleinen Anteilen identifiziert (siehe Abb. 5.9 rechts). Das Ga-Oxid bestätigt die Interpretation der Reduktion von Fe-Oxid durch Ga (Vgl. Abb. 5.8).

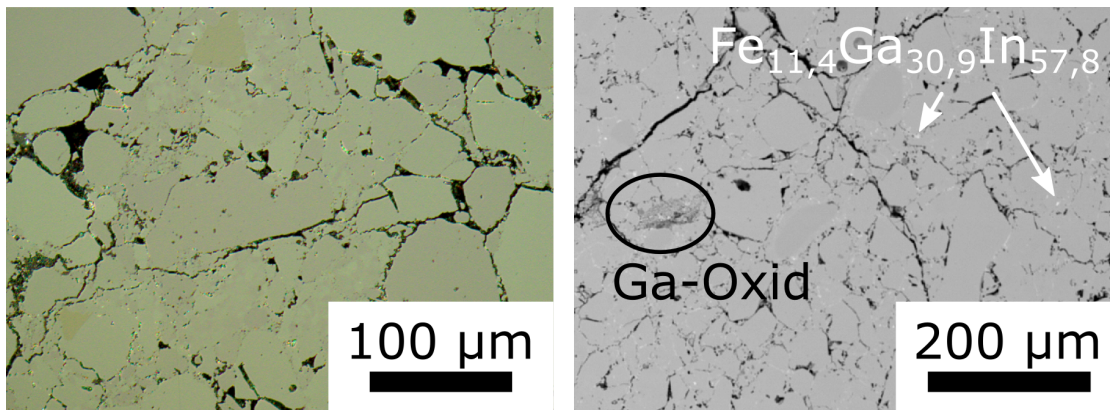


Abbildung 5.9.: Gefüge von polykristallinem  $\text{FeGa}_{2,97}\text{In}_{0,03}$  nach SPS in polarisiertem Licht (links) und Rückstreuelektronenbild (rechts).

### $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$

Die Röntgenpulveraufnahmen der  $\text{FeGa}_3$ -Substitutionsvarianten mit Zn zeigen einphasige Proben. Der Gitterparameter in der Substitutionsreihe  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  bleibt innerhalb einer einfachen Standardabweichung im Vergleich zu binärem  $\text{FeGa}_3$  unverändert (Vgl. Tab. 5.2 und Abb. 5.6). Dies ist auf die ähnlichen Atomradien von Gallium (122,1 pm [33]) und Zink (133,2 pm [33]) zurückzuführen. Die Daten stehen im Einklang mit Literaturwerten, welche ebenfalls stagnierende Gitterparameter für  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $x \leq 0,06$ ) zeigen [101]. Das Gefüge von  $\text{FeGa}_{2,97}\text{Zn}_{0,03}$  mit einer Verdichtung von über 93 % der kristallographischen Dichte ist in Abb. 5.14 dargestellt. Es zeigt sich eine relativ enge Korngrößenverteilung mit Korngrößen von kleiner 100 µm. Die Messung der chemischen Zusammensetzung mittels WDXS bestätigt den Einbau von Zn und eine homogene Verteilung in der  $\text{FeGa}_3$ -Matrix (siehe Abb. 5.10 rechts). Der experimentelle Gehalt an Zn steigt mit steigendem Zn-Gehalt der Ausgangszusammensetzung. Eine Ursache für die Abweichung von nomineller und experimenteller Zusammensetzung konnte nicht gefunden werden.

### $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$

Die Röntgenpulveraufnahmen für  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$  zeigen einphasige Proben. Obwohl Germanium (122,5 pm [33]) und Gallium (122,1 pm [33]) vergleichbare Atomradien haben

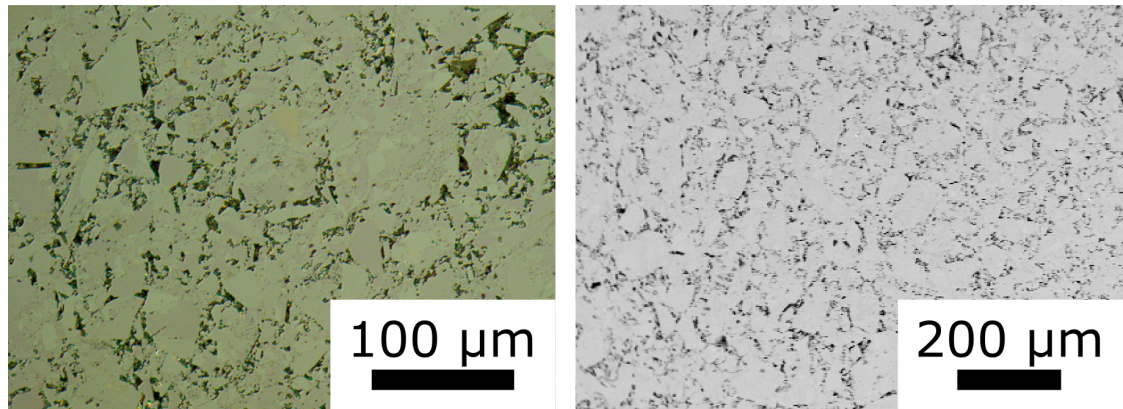


Abbildung 5.10.: Gefüge von polykristallinem  $\text{FeGa}_{2,97}\text{Zn}_{0,03}$  nach SPS in polarisiertem Licht (links) und Rückstreuелеktronenbild (rechts).

sinkt der  $c$ -Parameter in den  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$ -Materialien mit steigender Substitutionskonzentration  $x$ . Dies steht im Einklang mit publizierten Daten für Ge-substituiertes  $\text{FeGa}_3$  [99]. Ähnlich wie in  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  könnte dies auf sich ändernde Bindungsverhältnisse in  $\text{FeGa}_3$  infolge der Substitution zurückzuführen sein. Die Löslichkeitsgrenze für Ge in  $\text{FeGa}_3$  ist mit der Zusammensetzung  $\text{FeGa}_{2,80}\text{Ge}_{0,20}$  noch nicht erreicht, wobei in der Literatur bisher Untersuchungen bis  $x = 0,60$  durchgeführt wurden [100]. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen nomineller und experimenteller Zusammensetzung wird für die feste Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$  beobachtet (siehe Abb. 5.6 unten). Repräsentative Gefügebilder sind in Abb. 5.11 aufgeführt. Für  $\text{FeGa}_{2,95}\text{Ge}_{0,05}$  wird bei einer Verdichtung von 96 % der kristallographischen Dichte eine homogene Mikrostruktur in Hinsicht auf Korngrößen- und Elementverteilung beobachtet.

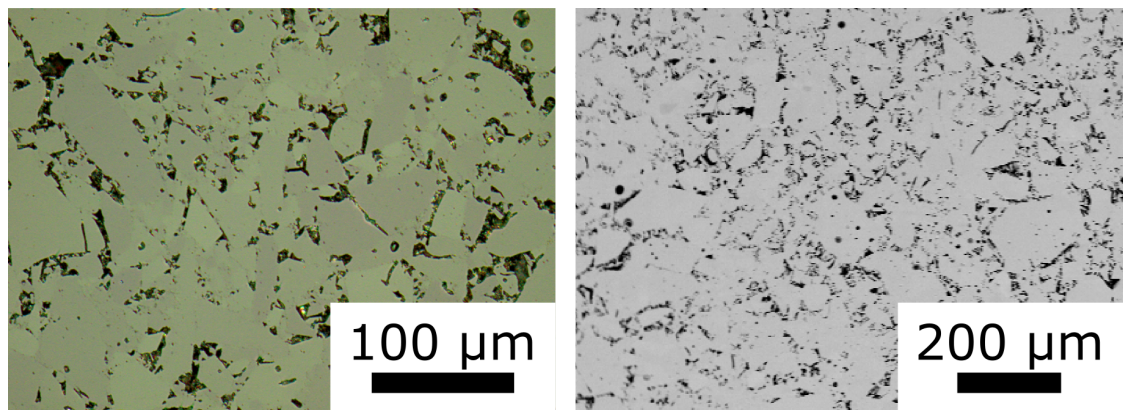


Abbildung 5.11.: Gefüge von polykristallinem  $\text{FeGa}_{2,95}\text{Ge}_{0,05}$  nach SPS in polarisiertem Licht (links) und Rückstreuелеktronenbild (rechts).

### 5.2.3. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$

Im Folgenden werden die TE Eigenschaften aller synthetisierten polykristallinen  $\text{FeGa}_3$ -Substitutionsvarianten im Vergleich zu binärem polykristallinen  $\text{FeGa}_3$  diskutiert.

Die TE Eigenschaften der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  sind in Abb. 5.12 zusammengestellt. Die gemessenen physikalischen Eigenschaften, speziell des Seebeck-Koeffizienten unterscheiden sich im Vergleich zum unsubstituierten Material. Obwohl mit den verwendeten chemischen Analysemethoden keine Aluminium-Substitution für  $x \leq 0,10$  nachgewiesen werden konnte, deutet die Änderung des Seebeck-Koeffizienten auf eine Substitution in sehr geringer Menge hin. Die geringfügige Widerstandserhöhung kann mit Änderungen des Gefüges begründet werden, welche zu erhöhten Kontaktwiderständen in den Substitutionsvarianten führt. In allen substituierten  $\text{FeGa}_3$ -Proben wurden Verdichtungen von über 90 % der kristallographischen Dichte erreicht. Demgegenüber steht die erhöhte Verdichtung von nahezu 100 % der binären  $\text{FeGa}_3$ -Probe. Die thermischen Leitfähigkeiten für die Proben  $\text{FeGa}_{2,95}\text{Al}_{0,05}$  und  $\text{FeGa}_{2,90}\text{Al}_{0,10}$  weisen ähnliche Werte auf, da der experimentelle Fehler der Laser-Flash-Methode von ca. 20 % mit in die Analyse einbezogen werden muss. Demgegenüber führt die erhöhte Substitution in  $\text{FeGa}_{2,50}\text{Al}_{0,50}$  zu einer Verringerung der Wärmeleitfähigkeit von ca. 36 %. Der Gütewert  $ZT$  ist durch den erhöhten elektrischen Widerstand und den verringerten Seebeck-Koeffizienten im Vergleich zu binärem  $\text{FeGa}_3$  nicht erhöht.

In Abb. 5.13 sind die TE Eigenschaften für die isoelektronische Substitution  $\text{FeGa}_{3-x}\text{In}_x$  dargestellt. Es wird ein ähnliches Verhalten wie für die  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$ -Materialien beobachtet. Mit steigender Substitutionskonzentration erhöht sich der elektrische Widerstand und der Seebeck-Koeffizient wird gemindert. Die thermische Leitfähigkeit bleibt im Hinblick auf den experimentellen Fehler auf gleichem Niveau. Im Vergleich mit unsubstituiertem  $\text{FeGa}_3$  wird eine Herabsetzung von  $ZT$  beobachtet. Da die Proben bereits in den Röntgenpulveraufnahmen kleine Nebenphasenanteile zeigten, könnte die Änderung der TE Eigenschaften darauf zurückgeführt werden.

Die TE Eigenschaften für Zn-substituiertes  $\text{FeGa}_3$  sind in Abb. 5.14 gezeigt. Entsprechend den experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus Abschnitt 3 führen Substitutionen der Indium-Position mit  $n$ - oder  $p$ -Typ-Donoren in  $\text{RuIn}_3$  mit steigender Substitutionskonzentration sofort zu einer Minderung des elektrischen Widerstands und des Seebeck-Koeffizienten [63]. Unter Beibehaltung des Halbleiter-Verhaltens kann  $p$ -Typ-Leitung in nominellem  $\text{FeGa}_{2,97}\text{Zn}_{0,03}$  und  $\text{FeGa}_{2,94}\text{Zn}_{0,06}$  bis 400 K beziehungsweise 500 K beobachtet werden. Der eintretende Elektronentransport bei erhöhten Tempera-

turen könnte durch eine hohe Elektronenmobilität in  $\text{FeGa}_3$  erklärt werden. Trotz der ähnlichen atomaren Massen von Gallium und Zink [33] ist die thermische Leitfähigkeit leicht reduziert, was vermutlich auf die erhöhte Unordnung in der Kristallstruktur zurückzuführen ist. Die TE Leistung der  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$ -Materialien ist vor allem aufgrund des  $p$ - $n$ -Übergangs im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 K deutlich reduziert.

Der TE Eigenschaften der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$  sind in Abb. 5.15 zusammengestellt. Die Messungen des elektrischen Widerstands zeigen einen sofortigen Übergang von halbleitendem zu metall-ähnlichem Verhalten, welches durch sinkende Widerstände mit steigender Substitutionskonzentration gekennzeichnet ist. Im Einklang dazu sinkt der Seebeck-Koeffizient mit steigender Ladungsträgerkonzentration [2, 15]. Die thermische Leitfähigkeit in  $\text{FeGa}_{2,80}\text{Ge}_{0,20}$  ist um ca. 30 % im Vergleich zum binären  $\text{FeGa}_3$  verringert. Diese Verringerung wird durch das Einbringen zusätzlicher Defekte und die damit gesteigerte Unordnung der Kristallstruktur erzielt. Schlussendlich wird eine deutliche Erhöhung des Gütefaktors bis  $ZT_{\text{max}} = 0,21(5)$  für die Zusammensetzung  $\text{FeGa}_{2,80}\text{Ge}_{0,20}$  erzielt.

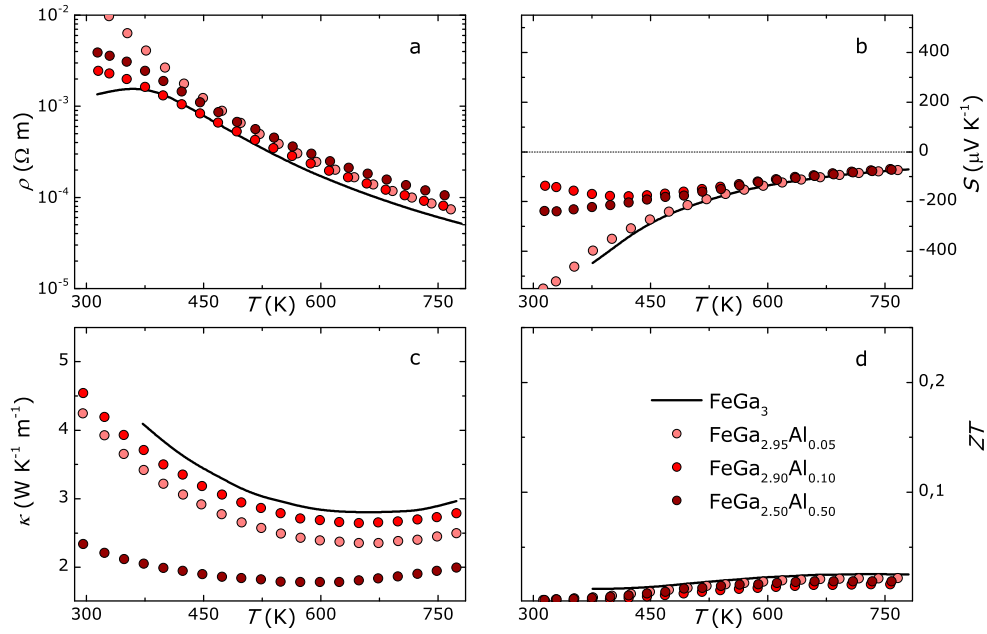


Abbildung 5.12.: Thermoelektrische Eigenschaften von Materialien der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  im Vergleich mit binärem  $\text{FeGa}_3$  (schwarze Linie).

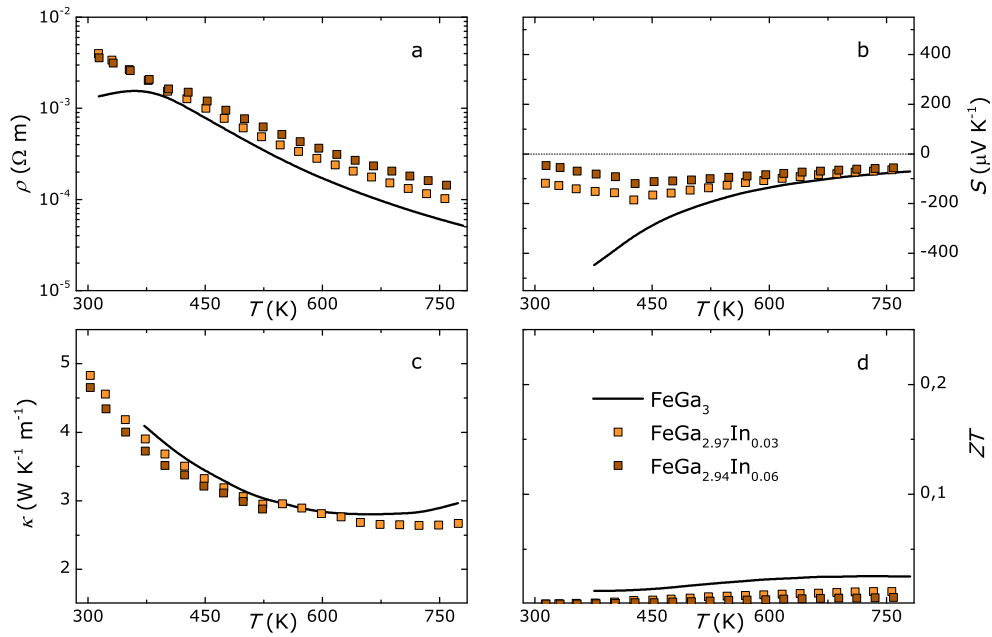


Abbildung 5.13.: Thermoelektrische Eigenschaften von Materialien der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{In}_x$  im Vergleich mit binärem  $\text{FeGa}_3$  (schwarze Linie).



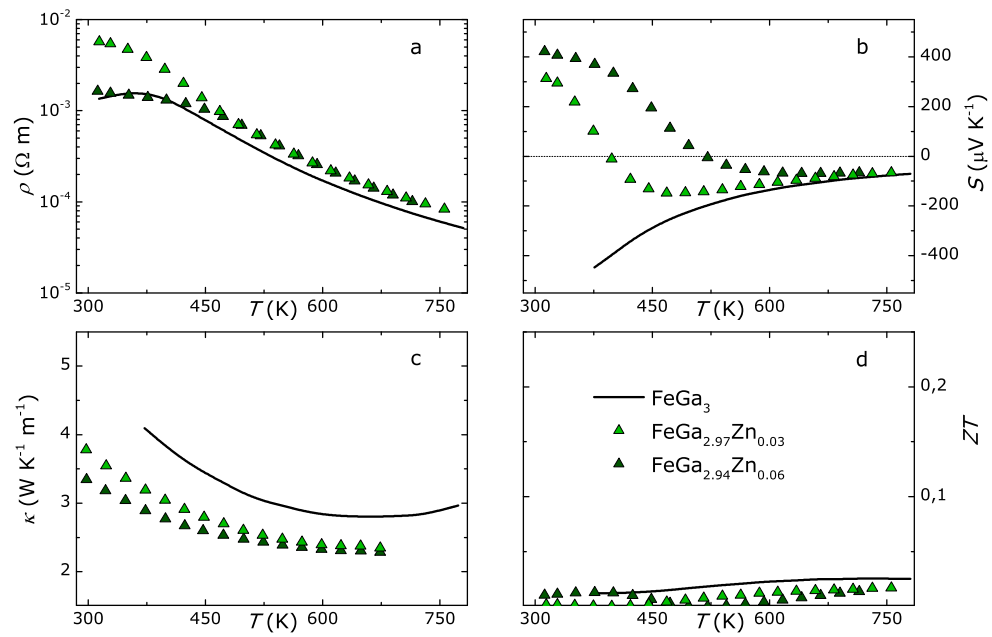


Abbildung 5.14.: Thermoelektrische Eigenschaften von Materialien der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  im Vergleich mit binärem  $\text{FeGa}_3$  (schwarze Linie).

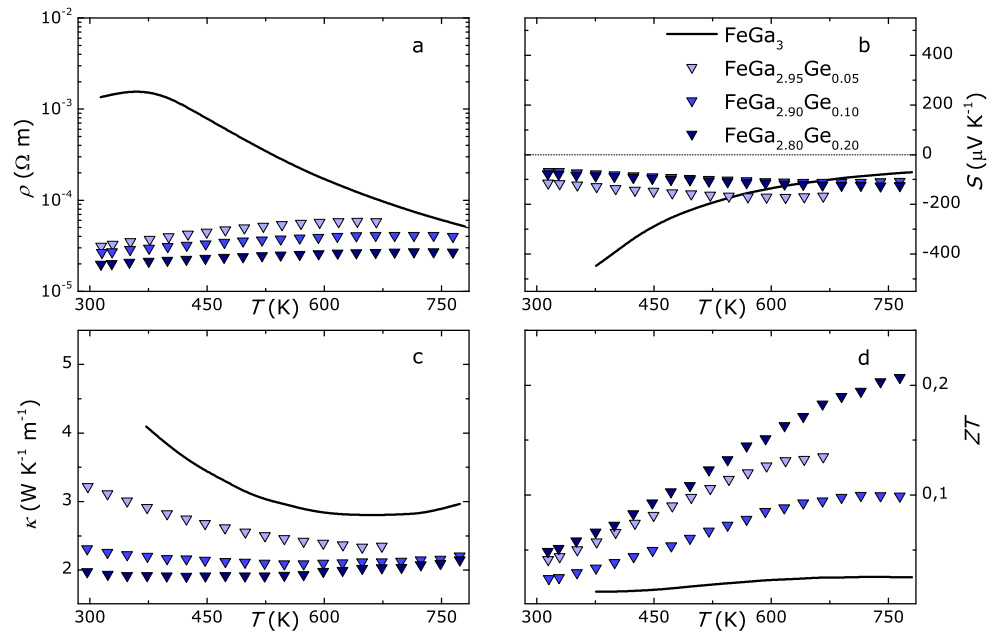


Abbildung 5.15.: Thermoelektrische Eigenschaften von Materialien der festen Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$  im Vergleich mit binärem  $\text{FeGa}_3$  (schwarze Linie).



#### 5.2.4. Gleichzeitige Darstellung und Formgebung von $\text{FeGa}_3$ in der SPS

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, womit polykristallines  $\text{FeGa}_3$  ausschließlich in der SPS präpariert werden kann. In einem zweistufigen Prozess erfolgten Darstellung und Formgebung in der gleichen Matrize. Das Verfahren wurde detailliert in Abschnitt 2.1.5 beschrieben. Im Folgenden werden die chemische Zusammensetzung und die TE Eigenschaften des erhaltenen Materials diskutiert.

##### Chemische Charakterisierung

Die Röntgenpulveraufnahmen zeigen ausschließlich Reflexe von  $\text{FeGa}_3$  und konnten mit der tetragonalen Zelle der  $\text{FeGa}_3$ -Struktur ( $P4_2/mnm$ ) indiziert werden. Nebenphasen wie  $\text{Fe}_3\text{Ga}_4$  oder elementares Ga wurden nicht gefunden. Die verfeinerten Gitterparameter weisen mit  $a = 6,2660(1) \text{ \AA}$  und  $c = 6,5596(2) \text{ \AA}$  eine sehr gute Übereinstimmung mit vorher bestimmten Werten auf (Vgl. Tab. 5.2). Gefügebilder sind in Abb. 5.16 dargestellt und weisen eine kompakte Mikrostruktur auf. Die metallografischen Untersuchungen zeigen im Hellfeld neben der Hauptphase  $\text{FeGa}_3$  wenige Poren und fein verteilte Ga-Einschlüsse. In polarisiertem Licht kann qualitativ eine enge Korngrößenverteilung mit Körnern bis zu  $30 \mu\text{m}$  bestimmt werden. Flächenmessungen der Hauptphase mittels EDXS ergeben eine Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{1,024(4)}\text{Ga}_{2,98(1)}$ , welche gut mit vorherigen Messungen übereinstimmt (Vgl. Tab. 5.2). Es wurden keine unerwünschten Nebenreaktionen mit der Ta-Folie beobachtet. Auf eine weiterführende Darstellung von  $\text{FeGa}_3$  im Lichtbogenofen wurde verzichtet, da bei ersten Experimenten ein Abdampfen der Ausgangsstoffe beobachtet wurde.

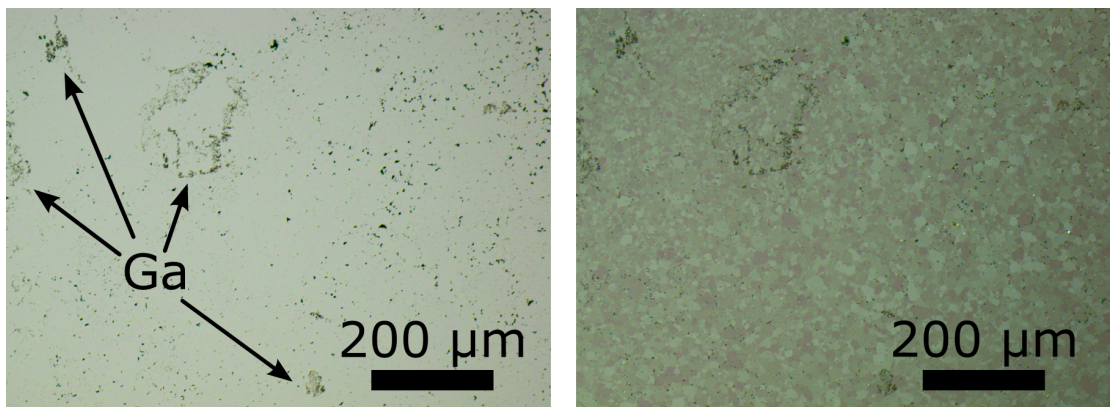


Abbildung 5.16.: Gefüge von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  nach Synthese und Formgebung in der SPS im Hellfeld (links) und im polarisierten Licht (rechts).

### Thermoelektrische Eigenschaften

Die Darstellung und anschließende Formgebung von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  erfolgten gleichzeitig in der SPS. Dabei ergab die chemische Charakterisierung, dass es sich um ein zweiphasiges Material handelt, wobei die Matrix aus  $\text{FeGa}_3$  mit Ga-Einschlüssen besteht. Im Folgenden werden die TE Eigenschaften, welche in Abb. 5.17 zusammengestellt sind, diskutiert. Dazu erfolgt ein Vergleich mit den vorher diskutierten Eigenschaften einer Probe, welche durch eine Fest-Flüssig-Reaktion mit anschließender SPS-Kompaktierung hergestellt wurde.

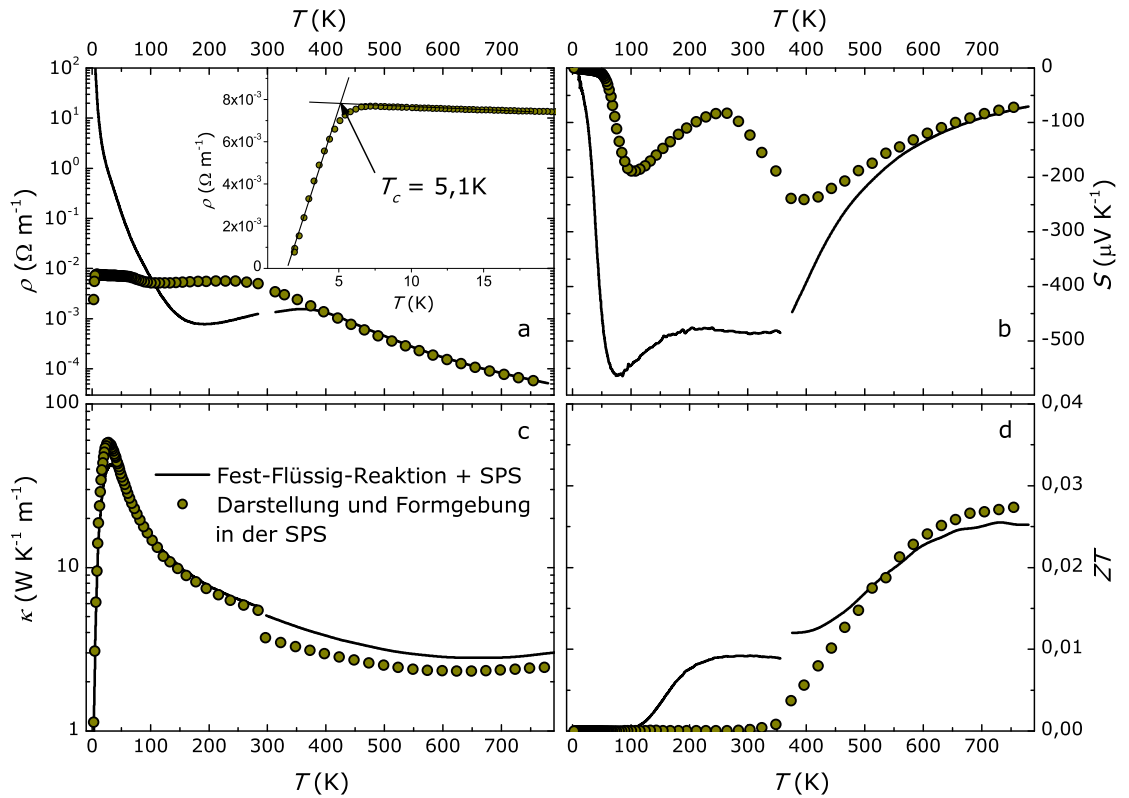


Abbildung 5.17.: Thermoelektrische Eigenschaften zweier Proben von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$ , präpariert durch eine Fest-Flüssig-Reaktion mit anschließender SPS-Behandlung und einer Methode mit gleichzeitiger Darstellung und Formgebung in der SPS.

Die elektronischen Eigenschaften sind in Abb. 5.17a-b dargestellt und zeigen besonders im TT-Bereich gravierende Abweichungen. Der elektrische Widerstand ist durch halbleitendes Verhalten gekennzeichnet, wobei aber bei  $T < 200$  K die metallischen Einflüsse des Galliums deutlich werden. Besonders markant ist der Sprung zur Supraleitung bei

5,1 K (siehe Einschub in Abb. 5.17a). Dieser wird elementarem Ga in Form von dünnen Filmen zugeordnet ( $T_c = 7,6 \text{ K}$  [111]), welche sich auf den Korngrenzen ablagern. Die Sprungtemperatur ist dabei stark von der Schichtdicke abhängig. Lediglich bei  $T > 400 \text{ K}$  lässt sich eine gute Übereinstimmung der elektrischen Widerstände dokumentieren.

Der Seebeck-Koeffizient ist in Abb. 5.17b gezeigt und weicht unterhalb 550 K stark von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  ab. Aufgrund der metallischen Einflüsse ist der Seebeck-Koeffizient über den gesamten Temperaturbereich verringert, was besonders bei  $T < 50 \text{ K}$  deutlich wird, wo die Werte nahezu null annehmen. Die vielen Krümmungswechsel der Kurve liegen vermutlich im konkurrierenden Transport-Verhalten von Elektronen in  $\text{FeGa}_3$  und Löchern in elementarem Ga begründet [112].

Die thermische Leitfähigkeit zeigt insgesamt eine gute Übereinstimmung (siehe Abb. 5.17c). Über den gesamten Temperaturbereich sind die Wärmeleitfähigkeiten ähnlich. Bei tiefen Temperaturen sind das Maximum für die SPS-synthetisierte Probe mit  $\kappa_{\text{max}}(26 \text{ K}) = 58(12) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  und für die konventionell hergestellte Probe mit  $\kappa_{\text{max}}(32 \text{ K}) = 43(9) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  im Rahmen des Fehlers gleich.

Der TE Gütewert zeigt im HT-Bereich ( $T > 550 \text{ K}$ ) eine gute Vergleichbarkeit. Unterhalb RT führen der relativ hohe elektrische Widerstand in Verbindung mit niedrigen Seebeck-Koeffizienten zu einer vernachlässigbaren TE Aktivität.

Da sich nur im HT-Bereich ( $T \geq 550 \text{ K}$ ) keine großen Unterschiede in den TE Eigenschaften zeigen, welche auf zusätzliches Ga in Form von dünnen Filmen auf den Korngrenzen zurückzuführen sind, wurde die Anwendung dieser Synthesemethode nicht auf weitere Systeme ausgeweitet.

### 5.3. Phonon-drag-Effekt in $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen

In diesem Abschnitt sollen die intrinsischen TE Eigenschaften der binären Verbindung  $\text{FeGa}_3$  ermittelt und mit den extrinsischen TE Eigenschaften des entsprechenden Materials verglichen werden. Dafür wurden Einkristalle mit verschiedenen Methoden gezüchtet und ein polykristallines Material synthetisiert, welches zusätzliche Korngrenzen im Gefüge aufweist. Nach einer Untersuchung der chemischen Zusammensetzung werden die TE Eigenschaften verglichen.

Als Erstes wurden Einkristalle im Zwei-Phasen-Bereich  $\text{FeGa}_3 + \text{Ga}$  des Fe–Ga-Phasendiagramms [106] im Verhältnis  $\text{Fe}:\text{Ga} = 1:20$  gezüchtet [23, 113]. Einkristalle, welche nach dieser Methode präpariert wurden, werden nachfolgend mit „Ga-Fluss“ bezeichnet. Als Zweites wurden Einkristalle mit der Methode nach Czochralski von Prof. Peter Gille (Ludwig-Maximilians-Universität München) gezüchtet. Dafür wurden ausgehend von einer homogenen Schmelze der Zusammensetzung  $\text{Fe}_{16,5}\text{Ga}_{83,5}$  zuerst Kristallisationskeime synthetisiert. In [001]-Richtung orientierte  $\text{FeGa}_3$ -Keime wurden genutzt, um im Zwei-Phasen-Bereich  $\text{FeGa}_3 + \text{Ga}$  des Fe–Ga-Phasendiagramms Einkristalle mit einer Masse von mehr als 25 g zu züchten (für weitere Präparationsdetails siehe [114, 115]). Einkristalle, welche nach dieser Methode gezogen wurden, sind in [001]- und [100]-Richtung orientiert und werden nachfolgend mit „Czochralski“ bezeichnet.

Als Drittes wurden einige Kristalle, welche aus dem Ga-Fluss gezüchtet wurden, fein gepulvert und mittels SPS verdichtet. Die polykristallinen Proben werden nachfolgend mit „polykristallin“ bezeichnet.

Vor den Messungen der physikalischen Eigenschaften erfolgte eine genaue Untersuchung der chemischen Zusammensetzung, um Änderungen der TE Eigenschaften ausschließlich auf die Korngrenzen zurückführen zu können.

#### 5.3.1. Chemische Charakterisierung

Die Gefügebilder der untersuchten  $\text{FeGa}_3$ -Proben sind in Abb. 5.18 zusammengefasst. Entsprechend der metallografischen Analyse sind die Einkristalle nach Zucht im Ga-Fluss, Czochralski und das polykristalline Material frei von nicht-reagiertem elementarem Fe bzw. Ga oder anderen Nebenphasen. Im Einkristall nach Ga-Fluss sind ein paar wenige Risse zu beobachten, welche aber nicht durch die gesamte Probe verlaufen (siehe Abb. 5.18a). Die orientierten Einkristalle nach Czochralski weisen ein vollständig homogenes Gefüge ohne Nebenphasen oder Korngrenzen auf (siehe Abb. 5.18c-d). Eine homogene Verteilung verschiedener Korngrößen wird für die polykristalline Spezies gefunden (siehe Abb. 5.18b).

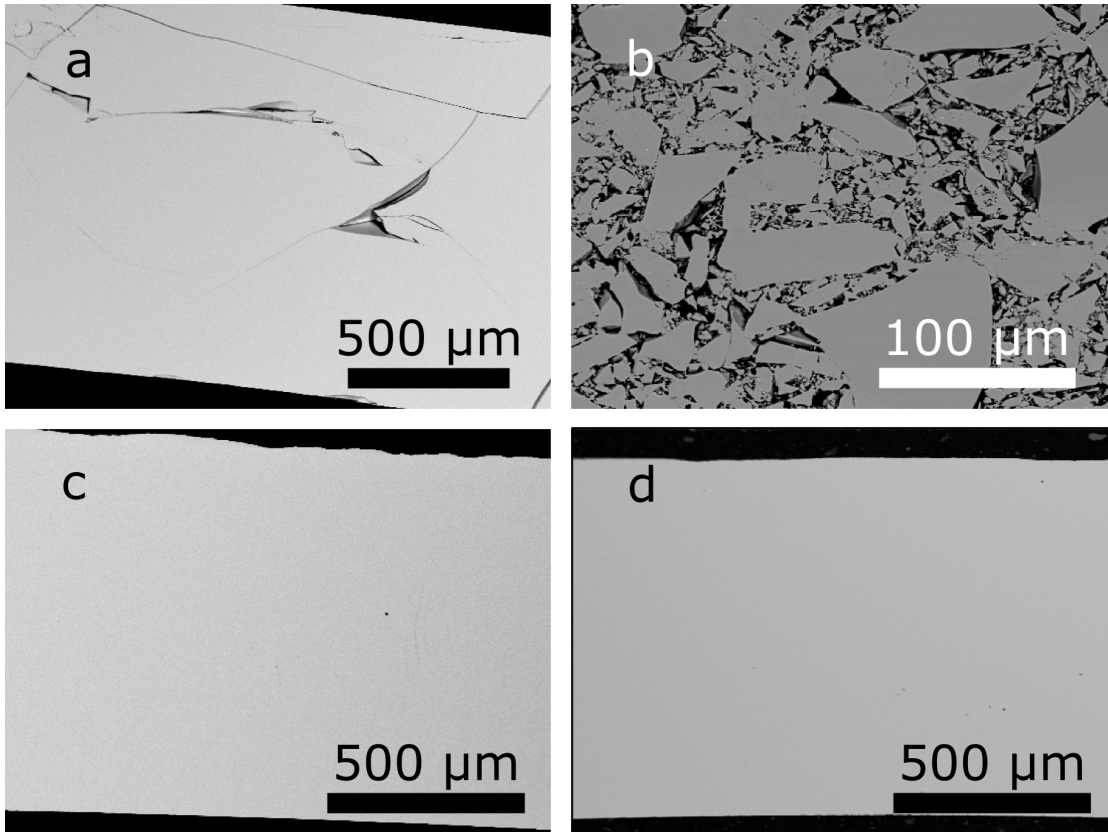


Abbildung 5.18.: Rückstreuелеktronenbilder des Gefüges von binärem  $\text{FeGa}_3$ : (a) Einkristall aus dem Ga-Fluss, (b) polykristalline Spezies nach SPS-Behandlung des gepulverten Einkristalls aus dem Ga-Fluss, (c) Einkristall nach der Czochralski-Methode gezüchtet und entlang  $[001]$  orientiert und (d) Einkristall nach der Czochralski-Methode gezüchtet und entlang  $[100]$  orientiert.

Die Reflexe der Pulverbeugungsdiagramme der Einkristalle und der polykristallinen Proben konnten mit der tetragonalen Zelle der  $\text{FeGa}_3$ -Struktur (Raumgruppe  $P4_2/mnm$ ) vollständig indiziert werden. Es zeigten sich keine Nebenphasen. Die verfeinerten Gitterparameter sind gut mit Literaturdaten von Einkristallen vergleichbar [37]. Diese sind mit der entsprechenden chemischen Zusammensetzung, welche mittels WDXS gemessen wurde, in Tab. 5.3 zusammengestellt. Die  $a$ - bzw.  $c$ -Parameter unterscheiden sich lediglich innerhalb der dreifachen Standardabweichung. Die gemessenen chemischen Zusammensetzungen sind innerhalb der doppelten Standardabweichung identisch und zeigen einen sehr kleinen Überschuss von Fe im Vergleich zur idealen Zusammensetzung. Die  $\text{FeGa}_3$ -Proben, welche mit unterschiedlichen Methoden präpariert wurden weisen die

Tabelle 5.3.: Gitterparameter aus Röntgenpulverbeugungsexperimenten und experimentelle Zusammensetzungen (WDXS) für alle ein- und polykristallinen Proben von  $\text{FeGa}_3$ . Zum Vergleich sind verfügbare Literaturdaten für  $\text{FeGa}_3$ -Einkristalle angegeben.

Chemische Zusammensetzung	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Bemerkung
$\text{Fe}_{1.023(4)}\text{Ga}_{2.98(1)}$	6.2661(1)	6.5597(3)	257.56(1)	Einkristall (Ga-Fluss)
$\text{Fe}_{1.04(1)}\text{Ga}_{2.96(1)}$	6.2663(1)	6.5594(3)	257.56(1)	Polykristalline SPS-Spezies (Ga-Fluss)
$\text{Fe}_{1.018(3)}\text{Ga}_{2.982(4)}$	6.2661(2)	6.5596(4)	257.57(1)	Einkristall (Czochralski, orientiert entlang [001])
$\text{Fe}_{1.013(3)}\text{Ga}_{2.987(4)}$	6.2665(1)	6.5586(2)	257.55(1)	Einkristall (Czochralski, orientiert entlang [100])
$\text{FeGa}_3$	6,2628(3)	6,5546(3)	257,09(4)	Einkristall (Ga-Fluss) [37]
$\text{FeGa}_3$	6,262	6,556	257,08	Einkristall (Ga-Fluss) [102]
$\text{FeGa}_3$	6,262	6,556	257,08	Einkristall (Ga-Fluss) [99]

gleiche chemische Zusammensetzung auf. Sie können somit miteinander verglichen und der Einfluss der Korngrenzen auf die TE Eigenschaften bestimmt werden.

### 5.3.2. Thermoelektrische Eigenschaften

Die logarithmische Darstellung des elektrischen Widerstands von  $\text{FeGa}_3$  als Funktion der Temperatur ist in Abb. 5.19 gezeigt. Für alle Proben wird halbleitendes Verhalten beobachtet, wobei der extrinsische Bereich bei tiefen Temperaturen unter 50 K durch besonders hohe Widerstände gekennzeichnet ist, welche die hohe Reinheit und Qualität der Einkristalle aufzeigen. Das frühe Ende des Sättigungsbereichs des im Ga-Fluss gezüchteten Kristalls bei bereits 280 K bestätigt eine besonders niedrige Konzentration an Verunreinigungen und Defekten. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung  $\rho(T) = \exp(E_g/2k_B T)$  wurden im Bereich  $T > 350$  K Bandlücken für die Einkristalle nach Czochralski von 0,49 eV in [100]-Richtung und 0,51 eV in [001]-Richtung errechnet. Diese Werte sind sehr gut mit bereits publizierten Daten von 0,47 eV an Einkristallen in [001]- und [100]-Richtung (Ga-Fluss [102]) und 0,50 eV (Ga-Fluss [99]) vergleichbar. HT-Daten für den Einkristall aus Ga-Fluss konnten aufgrund der Länge von 5,8 mm nicht gemessen werden, weshalb eine etwas kleinere Bandlücke von 0,38 eV ( $280 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$ ) ermittelt wurde. Unter 200 K wird eine leichte Anisotropie in  $\text{FeGa}_3$  mit kleineren elektrischen Widerständen in [100]- im Vergleich zur [001]-Richtung beobachtet. Beide Widerstandskurven

schneiden sich bei ca. 250 K, was zu leicht reduzierten Widerständen in [001]-Richtung über RT führt.

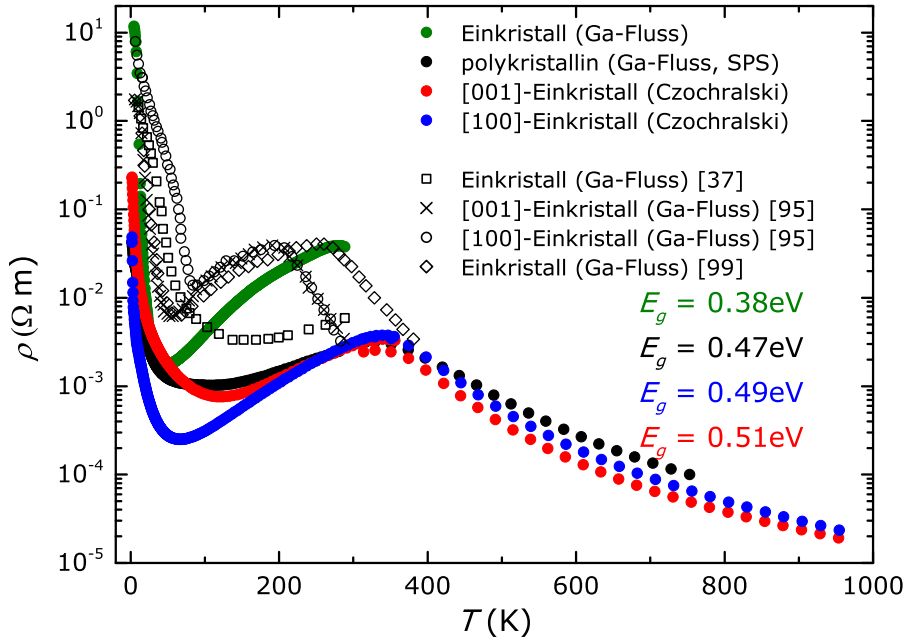


Abbildung 5.19.: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für poly- und einkristalline Proben von  $\text{FeGa}_3$ . Die Bandlücken im Hochtemperaturbereich wurden mit der Arrhenius-Gleichung  $\rho(T) = \exp(E_g/2k_B T)$  berechnet und sind entsprechend farbig aufgeführt.

Die thermische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 5.20 oben dargestellt. Es sind sehr große Maxima für die Einkristalle im Temperatur-Bereich von 13-16 K zu erkennen:  $350(70) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Czochralski, entlang [001]-Richtung),  $500(100) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Czochralski, entlang [100]-Richtung) und  $800(160) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Ga-Fluss). Aufgrund der Korngrenzen in polykristallinem  $\text{FeGa}_3$ , welche zusätzliche Streuzentren für Phononen darstellen, fällt das Maximum auf ca.  $30(6) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  bei 21 K. Die Messungen stehen im großen Gegensatz zu den bereits veröffentlichten Daten an  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen, welche Höchstwerte von  $17 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (entlang [001]-Richtung) und  $18 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (entlang [100]-Richtung) aufweisen (Ga-Fluss [102]). In der Veröffentlichung wird auf Ga-Einschlüsse von unter 3 % verwiesen, welche mittels Elektronenstrahlmikroanalyse, ohne Angabe einer chemischen Zusammensetzung der Einkristalle, nachgewiesen wurden [102]. Die Verunreinigungen könnten als Streuzentren für Phononen fungieren und die thermische Leitfähigkeit deutlich herabsetzen. Im Einschub von Abb. 5.20 oben ist der elektronische Anteil zur gesamten thermischen

Leitfähigkeit gezeigt, welcher mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz  $\kappa_{\text{el}} = L_0 T \rho^{-1}$  ( $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ ) abgeschätzt wurde [61]. Unter 400 K leistet der elektronische Anteil nahezu keinen Beitrag und die thermische Leitfähigkeit ist fast ausschließlich durch phononische Anteile dominiert. Aufgrund der Korngrenzen liegen im polykristallinen Gefüge (Ga-Fluss, SPS) erhöhte Kontaktwiderstände vor, welche den elektrischen Widerstand erhöhen. Mit weniger als 18 % bei 753 K ist der elektronische Anteil zur Wärmeleitfähigkeit in polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  gegenüber 29 % bei 756 K (Czochralski, [100]-Einkristall) und 39 % bei 755 K (Czochralski, [001]-Einkristall) am Geringsten (siehe Einschub in Abb. 5.20 oben).



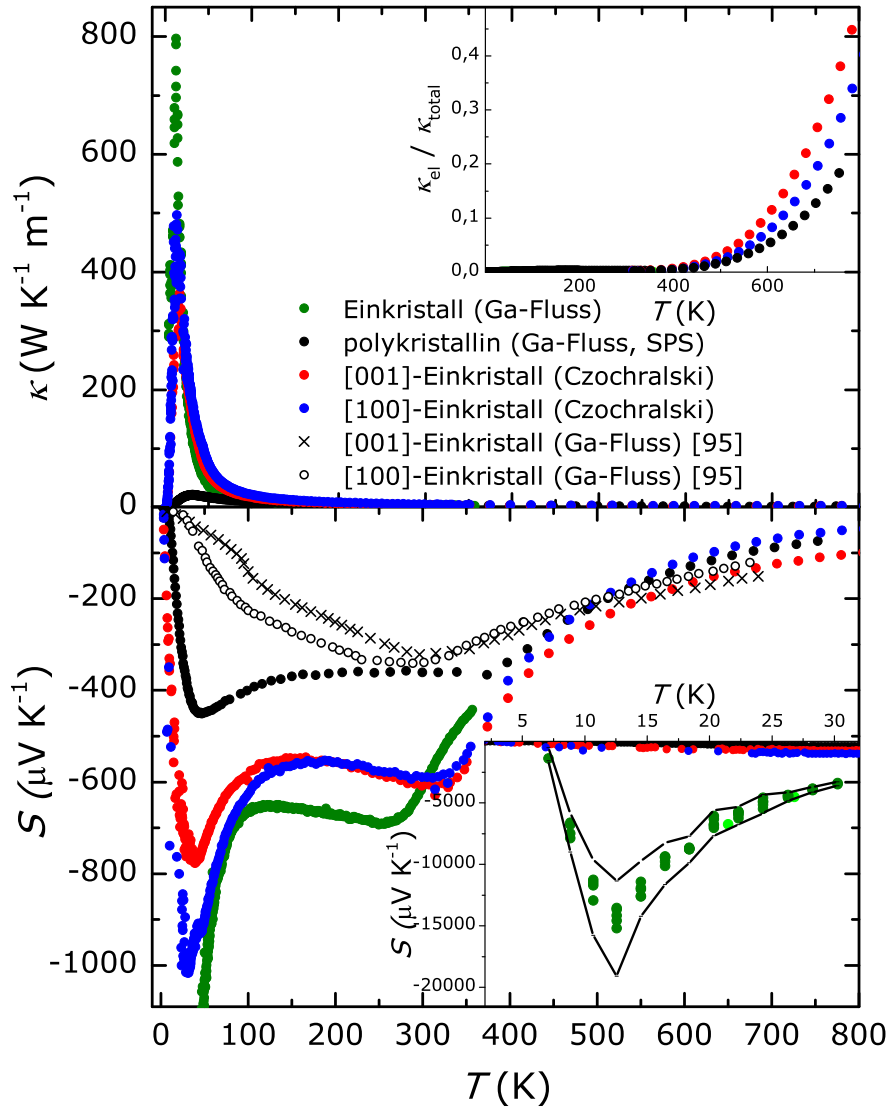


Abbildung 5.20.: Thermische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene FeGa<sub>3</sub>-Proben (oben). Der Einschub oben zeigt den elektronischen Anteil an der gesamten thermischen Leitfähigkeit, welcher mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz  $\kappa_{\text{el}} = L_0 T \rho^{-1}$  abgeschätzt wurde. Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten für FeGa<sub>3</sub>-Proben (unten). Der Einschub unten zeigt die extremen Werte für den Einkristall aus dem Ga-Fluss. Die schwarze Linie im Einschub repräsentiert den experimentellen Fehler der Messung, welcher mit  $\Delta T = 10^{-3}$  K errechnet wurde.

Die Resultate der Messungen des Seebeck-Koeffizienten sind in Abb. 5.20 unten visualisiert. Generell wird im Gegensatz zu  $\text{RuIn}_3$  und  $\text{RuGa}_3$  über den gesamten Temperaturbereich  $n$ -Typ-Ladungsträgertransport beobachtet. Bei Temperaturen größer als 400 K lassen sich keine signifikanten Unterschiede erkennen. Bei Temperaturen kleiner als 400 K spielen unterschiedliche Defekt- und Ladungsträgerkonzentrationen eine wichtige Rolle. Eine leichte Anisotropie der Seebeck-Koeffizienten von  $\text{FeGa}_3$  ist für Einkristalle zu beobachten, welche nach der Czochralski-Methode gezüchtet wurden. Die [100]- und [001]-Messkurven schneiden sich zwischen 200-250 K. Die Anisotropie ist vermutlich elektronisch gesteuert, da der Schnittpunkt, wie im elektrischen Widerstand, im gleichen Temperaturbereich auftritt. Polykristallines  $\text{FeGa}_3$ , mit der höchsten Konzentration an Korngrenzen, zeigt das kleinste Minimum des Seebeck-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen. Die Seebeck-Koeffizienten von  $\text{FeGa}_3$  zeigen deutliche Minima, welche im gleichen Temperaturbereich wie die Maxima der thermischen Leitfähigkeit auftreten. Die Minima sind  $-450(23) \mu\text{V K}^{-1}$  (polykristalline Probe),  $-750(38) \mu\text{V K}^{-1}$  (Czochralski, entlang [001]-Richtung) und  $-1.000(50) \mu\text{V K}^{-1}$  (Czochralski, entlang [100]-Richtung) und treten in der gleichen Reihenfolge wie die Phononen-Maxima in der thermischen Leitfähigkeit auf. Der Einschub in Abb. 5.20 unten zeigt ca.  $-16.000(800) \mu\text{V K}^{-1}$  als niedrigsten gemessenen Seebeck-Koeffizienten für den Einkristall, welcher aus dem Ga-Fluss gezüchtet wurde. Diese Werte stehen mit Ergebnissen für die intermetallischen Verbindungen  $\text{CrSb}_2$  [116] und  $\text{FeSb}_2$  [117] im Einklang. Sie sind aber im großen Gegensatz zu Daten an  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen, welche in [001]- und [100]-Richtung keine charakteristischen Minima bei tiefen Temperaturen zeigen (Ga-Fluss [102]). Die Diskrepanz wird auf die im Artikel genannten Ga-Einschlüsse von ungefähr 3 % zurückgeführt. Diese erlauben keinen Einblick in die intrinsischen Eigenschaften der Verbindung.

Die thermische Leitfähigkeit im HT-Bereich über 300 K ist für polykristallines  $\text{FeGa}_3$  (Ga-Fluss, SPS) und  $\text{FeGa}_3$ -Einkristalle (Czochralski, orientiert entlang [001] und [100]) in Abb. 5.21 dargestellt. Die minimalen Werte von  $2,0(4) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  bei 699 K (polykristallin),  $2,6(5) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  bei 625 K ([100]-Einkristall) und  $3,2(6) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  bei 723 K ([001]-Einkristall) liegen innerhalb der doppelten Standardabweichung und sind somit nicht signifikant verschieden. Es lässt sich lediglich der Trend erkennen, dass die thermische Leitfähigkeit der polykristallinen Probe gegenüber der Wärmeleitfähigkeit der Einkristalle leicht reduziert ist, was auf das Vorhandensein von Korngrenzen zurückgeführt werden kann, welche als Streuzentren für Phononen wirken. Vergleichswerte für thermische Leitfähigkeiten für einkristallines  $\text{FeGa}_3$  sind bislang nicht bekannt. Die Referenzwerte für polykristalline Spezies sind in Abb. 5.5 wiedergegeben. Die Wärmeleitfähigkeit des polykristallinen Materials stimmt gut mit Literaturdaten überein [78].

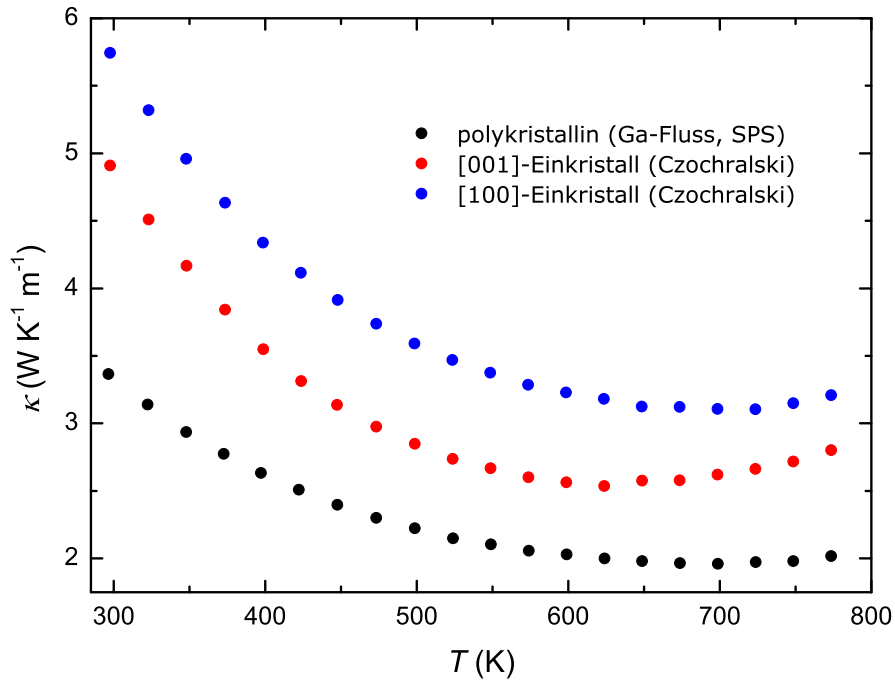


Abbildung 5.21.: Thermische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur oberhalb 300 K für polykristallines  $\text{FeGa}_3$  (Ga-Fluss, SPS), im Vergleich mit  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen, welche in [001]- und [100]-Richtung orientiert sind und nach der Czochralski-Methode gezüchtet wurden.

### 5.3.3. Ursachenfindung für ungewöhnlichen Seebeck-Koeffizienten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden an FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen ungewöhnlich niedrige Seebeck-Koeffizienten ( $S_{min} \approx -16.000(800) \mu\text{V K}^{-1}$ ) gemessen. Ähnliche Ergebnisse sind von anderen intermetallischen Phasen bekannt: Während dieser Fakt für Einkristalle von CrSb<sub>2</sub> ( $S_{min} \approx -4.500 \mu\text{V K}^{-1}$  bei 18 K) durch den Phonon-drag-Effekt begründet wird [116], ist der Ursprung der hohen Seebeck-Koeffizienten in FeSb<sub>2</sub> und FeSi Gegenstand aktueller Diskussionen. Für FeSb<sub>2</sub> werden Elektronen-Korrelation [117–119] oder der Phonon-drag-Effekt [120, 121] als Erklärung für ungewöhnlich niedrige Seebeck-Koeffizienten von bis zu  $S_{min} \approx -45.000 \mu\text{V K}^{-1}$  herangezogen [118]. Die gleiche Kontroverse wird für FeSi geführt (Elektronen-Korrelation [122], Phonon-drag-Effekt [123]). Demgegenüber wurden auffällige Sprünge in Messungen des Seebeck-Koeffizienten in vielen verschiedenen Verbindungen, wie z.B. in LaFeAsO [124], Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> [125] und La<sub>1.85-x</sub>Nd<sub>x</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> [126] auf das Vorhandensein von strukturellen Phasenübergängen zurückgeführt. Weiterhin kann die Anfangstemperatur eines magnetischen Phasenübergangs der Grund für eine Anomalie des Seebeck-Koeffizienten herangezogen sein (z. B. Mn<sub>2-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb [127]). In der Literatur werden folgende mögliche Ursachen als Erklärung für ungewöhnlich starke Signale des Seebeck-Koeffizienten aufgeführt: (i) Elektronen-Korrelation, (ii) strukturelle Phasenübergänge, (iii) magnetische Phasenübergänge und (iv) Elektron-Phonon-Wechselwirkungen als Phonon-drag-Effekt.

### Messung des Hall-Widerstands und Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration

Zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration wurde der Hall-Widerstand magnetfeldabhängig gemessen. Über Auftragungen des Hall-Widerstands gegen das Magnetfeld mit anschließender Berechnung des Anstiegs durch das Angleichen einer linearen Funktion wurden die Hall-Koeffizienten  $R_H$  bestimmt. Die Messungen mit der entsprechenden Anpassung sind im Anhang in Abb. A.5 und A.6 aufgeführt. Gemäß der Gleichung 5.1 kann die Ladungsträgerkonzentration  $n$  mit der Elementarladung  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  berechnet werden [83].

$$n = - \frac{1}{e R_H} \quad (5.1)$$

Die Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für FeGa<sub>3</sub>-Einkristalle in [001]- und [100]-Richtung (Czochralski) ist in Abb. 5.22 dargestellt. Verlauf und Vorzeichen korrespondieren vollständig mit dem gemessenen Seebeck-Koeffizienten (Vgl. Abb. 5.20 unten): Die RT-Werte ( $n^{[001]}(300 \text{ K}) = 9,52 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  und  $n^{[100]}(300 \text{ K}) = 1,03 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n$ -Typ) zeigen oberhalb 100 K keine signifikante Variation, was dem

Plateau im Seebeck-Koeffizienten entspricht. Bei tiefen Temperaturen ( $T \leq 50$  K) ist ein abruptes Abfallen der Ladungsträgerkonzentration mit einem Minimum bei 20 K zu erkennen, welches im gleichen Temperaturbereich liegt, wie das Minimum des Seebeck-Koeffizienten. In Materialien mit geringer Ladungsträgerkonzentration (z. B. in Isolatoren) liegen hohe Seebeck-Koeffizienten in Verbindung mit hohen elektrischen Widerständen vor, welche die TE Aktivität herabsetzen. Im Gegensatz dazu, sind in Metallen mit hoher Ladungsträgerkonzentration niedrige Seebeck-Koeffizienten mit niedrigen elektrischen Widerständen kombiniert. Um den bestmöglichen Kompromiss zwischen hohen Seebeck-Koeffizienten und niedrigen elektrischen Widerständen für eine möglichst hohe TE Aktivität zu erreichen, ist eine Ladungsträgerkonzentration im Bereich von  $10^{19}$  bis  $10^{21}$  Ladungsträger pro  $\text{cm}^{-3}$  nötig [15]. Die gemessenen Seebeck-Koeffizienten und errechneten Ladungsträgerkonzentrationen von FeGa<sub>3</sub> liegen in diesem Bereich und stimmen mit diesen theoretischen Überlegungen überein.

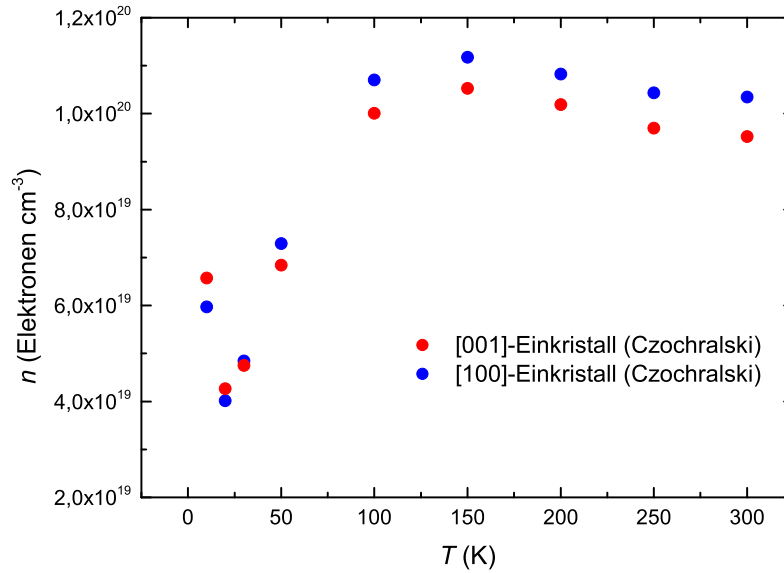


Abbildung 5.22.: Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur für FeGa<sub>3</sub>-Einkristalle in [001]- und [100]-Richtung, welche nach der Czochralski-Methode gezüchtet wurden.

### Messung der magnetischen Suszeptibilität zum Ausschluss eines magnetischen Phasenübergangs

FeGa<sub>3</sub> ist durch diamagnetisches Verhalten charakterisiert, was einer geschlossenen Schale (3d<sup>10</sup>-Besetzung von Eisen) entspricht [99, 102, 128, 129]. Diese Information ist für theoretische Überlegungen von entscheidender Bedeutung und sollte deshalb verifiziert werden. Messungen der magnetischen Suszeptibilität an FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen in [001]-Richtung sind in Abb. 5.23 gezeigt. In hohen Feldern von  $H = 3,5$  und  $7,0$  T zeigt sich vollständig diamagnetisches Verhalten mit einem schwachen temperaturunabhängigen Versatz (Abb. 5.23b). Dieser ist auf paramagnetische Fe-Verunreinigungen zurückzuführen, welche bei kleinen Feldern von  $H = 0,1$  T gemäß Gleichung 5.2 deutlich stärker hervortreten (Abb. 5.23a).

$$\chi(H) = \chi^0 + \frac{M_{\text{gesättigt}}}{H} \quad (5.2)$$

Die Sättigungs-Magnetisierung  $M_{\text{gesättigt}}$  des Eisens kann bei den gemessenen Temperaturen und Feldern ( $H \geq 1$  T) als konstant angesehen werden. Der Einschub in Abb. 5.23a zeigt einen Sprung bei 6,4 K, welcher der Supraleitung von elementarem Ga in dünnen Filmen zugeordnet werden kann ( $T_c = 7,6$  K [111]). Das Gallium kann herausgelöst werden, wenn die Probe fein gemahlen und mit verdünnter Salzsäure ( $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$ ) gewaschen wird (siehe Abb. 5.23a). Von dieser Probe konnte aber nur eine vergleichsweise kleine Menge (ca. 10 mg) präpariert werden, weshalb die Messungen bei hohen Feldern einen relativ großen experimentellen Fehler aufweisen (siehe Abb. 5.23b). Aus diesem Grund wurden die Messungen des Einkristalls ausgewertet. Die Differenz bei  $H = 3,5$  und  $7,0$  T und eine Extrapolation zu sehr tiefen Temperaturen ergeben  $\chi_0 = -40 \times 10^{-6}$ . Entsprechend der diamagnetischen Inkremente für abgeschlossen Atomschalen ( $\text{Fe}^{2+}$ :  $13 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ :  $10 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ :  $8 \times 10^{-6}$  [130]) ergeben sich für FeGa<sub>3</sub> in  $\text{Fe}^{2+}$ - bzw.  $\text{Fe}^{3+}$ -Konfiguration  $\chi_0 = -37 \times 10^{-6}$  bzw.  $\chi_0 = -34 \times 10^{-6}$ . Bei einem experimentellen Fehler von mindestens 10 % liefern beide Werte eine gute Bestätigung: FeGa<sub>3</sub> ist ein diamagnetischer Halbleiter mit abgeschlossenen Schalen [131], welcher keinen magnetischen Phasenübergang zeigt.

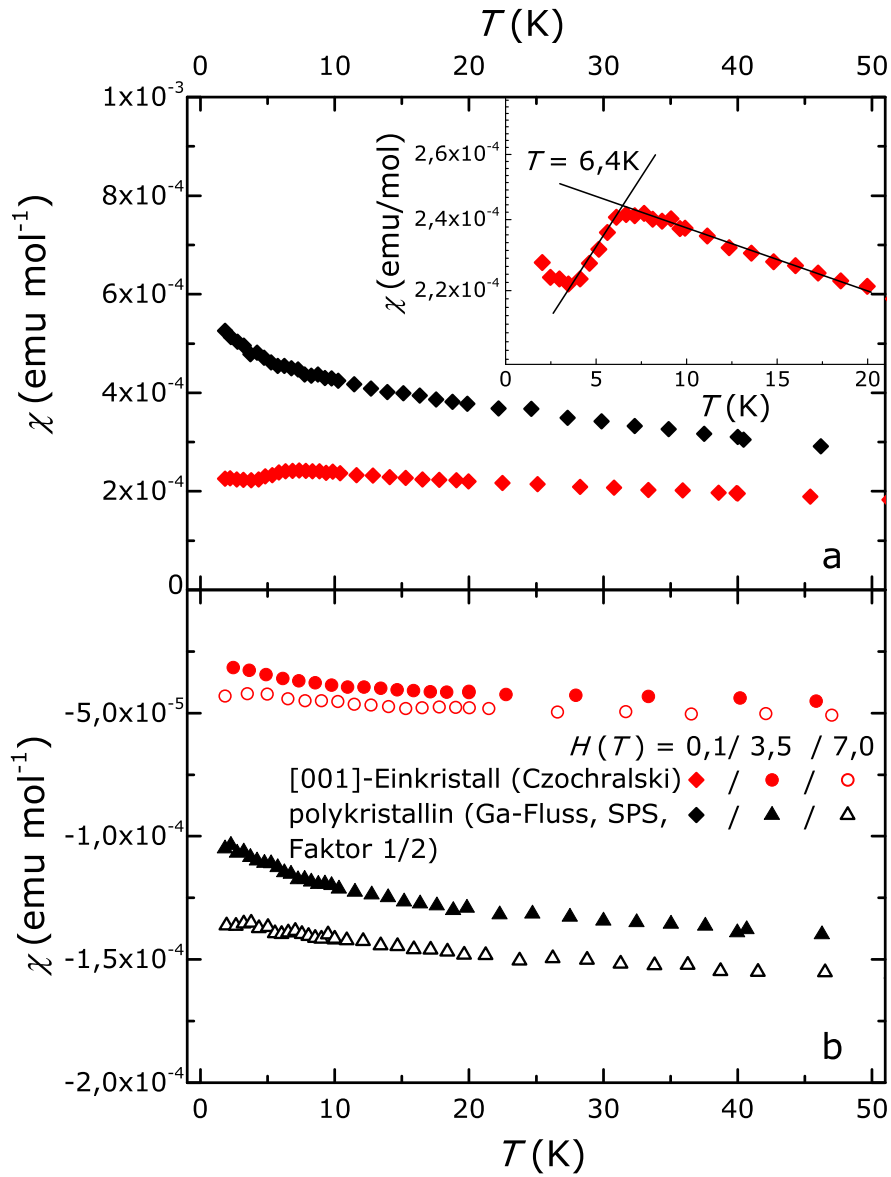


Abbildung 5.23.: Magnetische Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur für einen FeGa<sub>3</sub>-Einkristall (Czochralski, orientiert entlang [001]) und Pulver, welches aus einem Einkristall hergestellt und zusätzlich mit verdünnter HCl gewaschen wurde (Ga-Fluss), im niedrigen externen Feld von  $H = 0,1 \text{ T}$  (a) und hohen Feldern von  $H = 3,5$  und  $7,0 \text{ T}$  (b).

### Theoretische Simulation des Seebeck-Koeffizienten zum Ausschluss von Elektronen-Korrelation

Zum Vorhandensein von Elektronen-Korrelation in  $\text{FeGa}_3$  liegen in der Literatur zwei theoretische Arbeiten vor. Dabei werden gegensätzliche Meinungen präsentiert. Eine Arbeit bestätigt Elektronen-Korrelation im Fe  $3d$ -Orbital [132], während die andere dieses Szenario widerlegt [133]. In beiden Arbeiten gibt es keine Angaben zu theoretisch berechneten Transport-Koeffizienten. Deshalb wurden mit der experimentell ermittelten Ladungsträgerkonzentration theoretische Berechnungen zum Seebeck-Koeffizienten von Dr. Deepa Kasinathan durchgeführt. Aus den Rechnungen wurde eine Bandlücke für  $\text{FeGa}_3$  von 0,52 eV erhalten, welche sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten von 0,49-0,51 eV übereinstimmt (Vgl. Abb. 5.19).

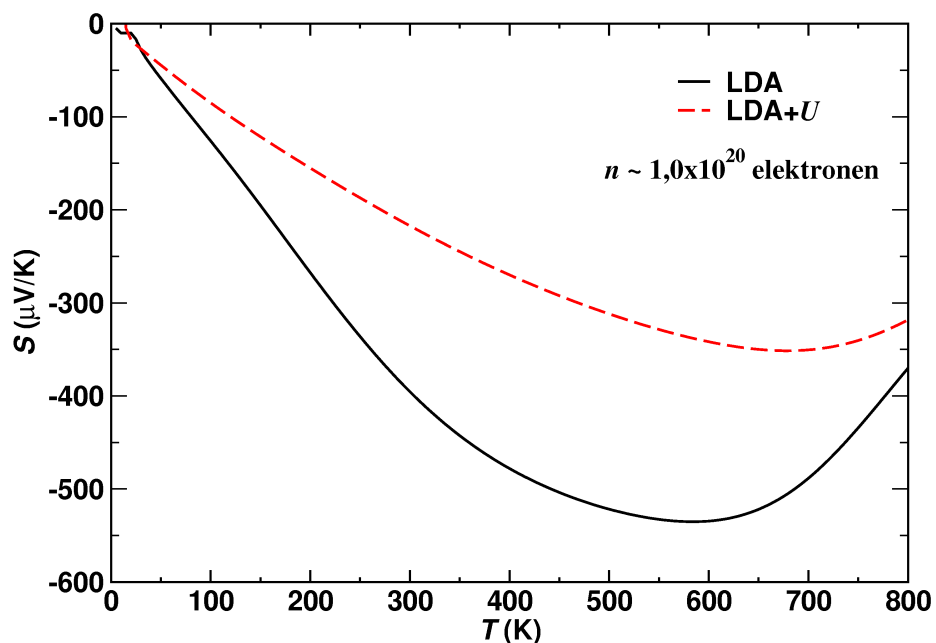


Abbildung 5.24.: Berechnete Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{FeGa}_3$  in magnetischem (LDA) und nicht-magnetischem Zustand (LDA+ $U$ ) für die experimentell ermittelte Ladungsträgerkonzentration der Einkristalle, welche nach der Czochralski-Methode gezüchtet wurden.

Die Ergebnisse zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten von  $\text{FeGa}_3$  sind in Abb. 5.24 dargestellt. Die Rechnungen berücksichtigen ausschließlich die elektronische Situation unter Vernachlässigung der Phononen (für weitere Details siehe [115]). Der Seebeck-Koeffizient ändert sich monoton bis zu einem Minimum von ca.  $-540 \mu\text{V K}^{-1}$  bei 580 K. Der Kurvenverlauf beschreibt qualitativ die experimentell gemessenen Werte für die



polykristalline FeGa<sub>3</sub>-Probe (Vgl. Abb. 5.20). Eine starke Erniedrigung der Seebeck-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen, wie sie experimentell für FeGa<sub>3</sub>-Einkristalle (gezüchtet aus Ga-Fluss und nach Czochralski) gemessen wurde, wird nicht beobachtet. Geringere Ladungsträgerkonzentrationen bis  $n \approx 4,0 \times 10^{20}$  Elektronen pro cm<sup>-3</sup> reproduzieren das Seebeck-Minimum ebenso nicht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der ungewöhnlich niedrige Seebeck-Koeffizient in FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen nicht elektronischen Ursprungs sein kann. Deshalb wird Elektronen-Korrelation als Ursache für die ungewöhnlich niedrigen Seebeck-Koeffizienten in FeGa<sub>3</sub> verworfen. Gegen Elektronen-Korrelation als Erklärung für extrem niedrige Seebeck-Koeffizienten in FeGa<sub>3</sub> sprechen weiterhin zwei Fakten. Zum Einen wurden experimentell keine signifikanten Hinweise auf Elektronen-Korrelation nahe des Fermi-Niveaus mittels Photoemissionsspektroskopie an FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen (Ga-Fluss) festgestellt [134]. Und weiterhin sind die Bandlücken von FeSi (0,10 eV [123]) und FeSb<sub>2</sub> (0,03 eV [135]) deutlich kleiner als die von FeGa<sub>3</sub> (0,49-0,51 eV, diese Arbeit). Sowohl in FeSi als auch in FeSb<sub>2</sub> wird mit Elektronen-Korrelation als Ursache für ungewöhnliche Seebeck-Koeffizienten argumentiert.

### Messung der Wärmekapazität zum Ausschluss eines strukturellen Phasenübergangs

Die Auftragung der Wärmekapazität gegen die Temperatur für einen FeGa<sub>3</sub>-Einkristall in [001]-Richtung (Czochralski) ist in Abb. 5.25 zusammengestellt. Die Messung im Nullfeld zeigt keine Sprünge oder Knicke über den gesamten Temperaturbereich (siehe Abb. 5.25a) mit einer guten Annäherung an Werte nach Dulong-Petit und nach Neumann-Kopp (Vgl. Tab. A.1 im Anhang). Zusätzlich zeigt sich im Vergleich bei hohen Feldern ( $H = 9$  T) eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Einschub in Abb. 5.25a). Mit Hilfe der Gleichung  $C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 + \delta T^5$  können die TT-Daten in der Auftragung  $C_p/T$  gegen  $T^2$  angepasst werden (siehe Abb. 5.25b). Eine sehr kleine Abweichung zwischen 20-30 K<sup>2</sup> resultiert aus der Adsorption von He auf der Probenoberfläche während der Messung. Es ergibt sich ein Sommerfeld-Koeffizient  $\gamma = 0,03$  mJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>, welcher mit dem vernachlässigbaren Anteil der Leitungselektronen in einem Halbleiter und exakt mit dem Literaturwert übereinstimmt [99, 102]. Messungen der Wärmekapazität von FeGa<sub>3</sub> zeigen keinen strukturellen Phasenübergang und können deshalb nicht als mögliche Erklärung für die sehr niedrigen, experimentell gemessenen Seebeck-Koeffizienten herangezogen werden.

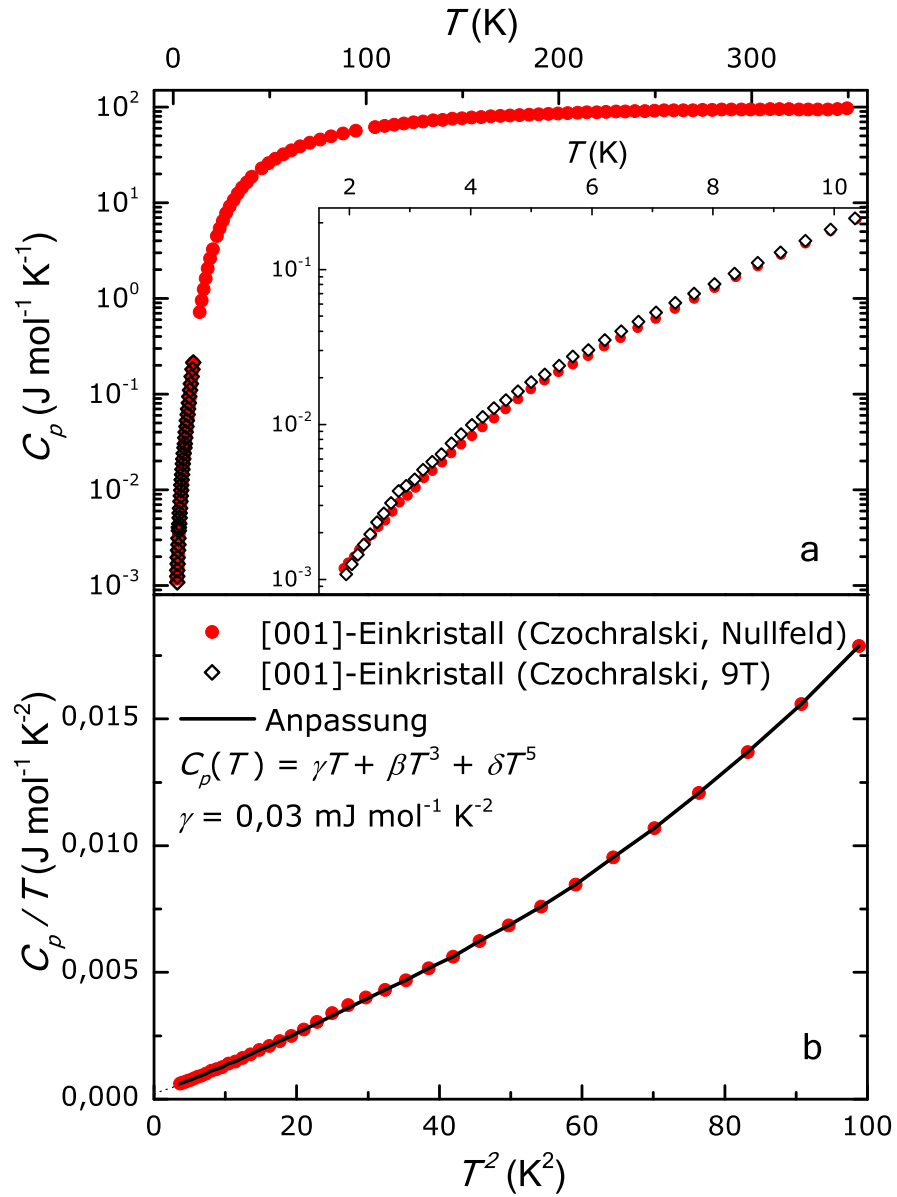


Abbildung 5.25.: Spezifische Wärme in Abhängigkeit von der Temperatur für einen  $\text{FeGa}_3$ -Einkristall (Czochralski, orientiert entlang [001]) im Nullfeld und im hohen Feld von  $H = 9 \text{ T}$  (a). Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des Bereichs für  $T < 10 \text{ K}$ . Daten der Wärmekapazität unter 10 K in einer Auftragung  $C_p/T$  gegen  $T^2$  zur Berechnung des Sommerfeld-Koeffizienten  $\gamma = 0,03 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$  (b).

### Phonon-drag-Effekt und magnetfeldabhängige Messung des Seebeck-Koeffizienten

Im Vorhinein wurden Elektronen-Korrelation, sowie magnetische und strukturelle Phasenübergänge für die Tieftemperatur-Anomalien des Seebeck-Koeffizienten in FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen ausführlich untersucht und als mögliche Ursache verworfen.

Somit kann der Phonon-drag-Effekt eine Erklärung für die ungewöhnlich starken Signale im Seebeck-Koeffizienten sein. Diese treten in Kombination mit einer stark erhöhten thermischen Leitfähigkeit im gleichen Temperaturbereich auf und weisen außerdem den gleichen Trend in ihrer Intensität auf:  $S_{\text{polykristallin}}(\text{Ga-Fluss, SPS}) < S_{[001]}(\text{Czochralski}) < S_{[100]}(\text{Czochralski}) < S(\text{Ga-Fluss})$  und  $\kappa_{\text{polykristallin}}(\text{Ga-Fluss, SPS}) < \kappa_{[001]}(\text{Czochralski}) < \kappa_{[100]}(\text{Czochralski}) < \kappa(\text{Ga-Fluss})$ . Das Maximum in der thermischen Leitfähigkeit für den Einkristall aus dem Ga-Fluss ist im Vergleich zur polykristallinen Probe (Ga-Fluss, SPS) ca. 25-fach erhöht. In gleicher Weise unterscheiden sich das Minimum im Seebeck-Koeffizienten des Einkristalls aus dem Ga-Fluss gegenüber dem polykristallinen Material (Ga-Fluss, SPS) um den Faktor 30.

In einem TE Material wird eine Spannung infolge eines Temperaturgradienten erzeugt: Dabei migrieren Elektronen höherer Energie von der heißen zur kalten Zone des Leiters und induzieren eine Potentialdifferenz, welche als Seebeck-Spannung bezeichnet wird [136]. Normalerweise sind der Strom der Ladungsträger und der Phononenstrom in der gleichen Richtung unabhängig voneinander. Durch Impulsübertragung (Stöße) kann eine Wechselwirkung induziert werden, dessen Auswirkung als Phonon-drag-Effekt bezeichnet wird [59]. Als Bedingung gilt eine schwache Phononen-Streuung an z.B. Störstellen, Versetzungen oder Korngrenzen um diesen Effekt bei tiefen Temperaturen als deutliche Verstärkung des Seebeck-Koeffizienten beobachten zu können [137]. Der Phonon-drag-Effekt wurde bereits zeitig vorausgesagt [138] und an Ge- und Si-Einkristallen experimentell bestätigt [139, 140]. Die Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften sind hauptsächlich auf den Seebeck-Koeffizienten beschränkt und im elektrischen Widerstand nur sehr schwach ausgeprägt [141].

Da der Phonon-drag-Effekt keine quantitativ zu messende physikalische Größe darstellt, wurden Messungen des Seebeck-Koeffizienten in hohen magnetischen Feldern von  $H = 9 \text{ T}$  durchgeführt. Bei entsprechend starken Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sollte ein messbarer Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten sichtbar sein. Wenn das System durch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen dominiert ist, sollten sich kaum Änderungen zwischen Messungen im Nullfeld und in hohen magnetischen Feldern ergeben [116]. Die Messung des Magnetfeld-abhängigen Seebeck-Koeffizienten für einen FeGa<sub>3</sub>-Einkristall (Czochralski, orientiert entlang [100]) ist in Abb. 5.26 dargestellt. Der kleine Unterschied in den absoluten Werten im Vergleich zu Abb. 5.20 unten resultiert aus der

leicht veränderten Geometrie der Probe (Ausdünnung), um den Wärmedurchfluss zu verbessern (siehe Einschub in Abb. 5.26). Im Nullfeld und im Magnetfeld von  $H = 9\text{ T}$  zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Dies unterstützt die Argumentation, welche die ungewöhnlichen starken Signale in Messungen des Seebeck-Koeffizienten an  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen mit Elektron-Phonon-Wechselwirkungen als Phonon-drag-Effekt erklärt.

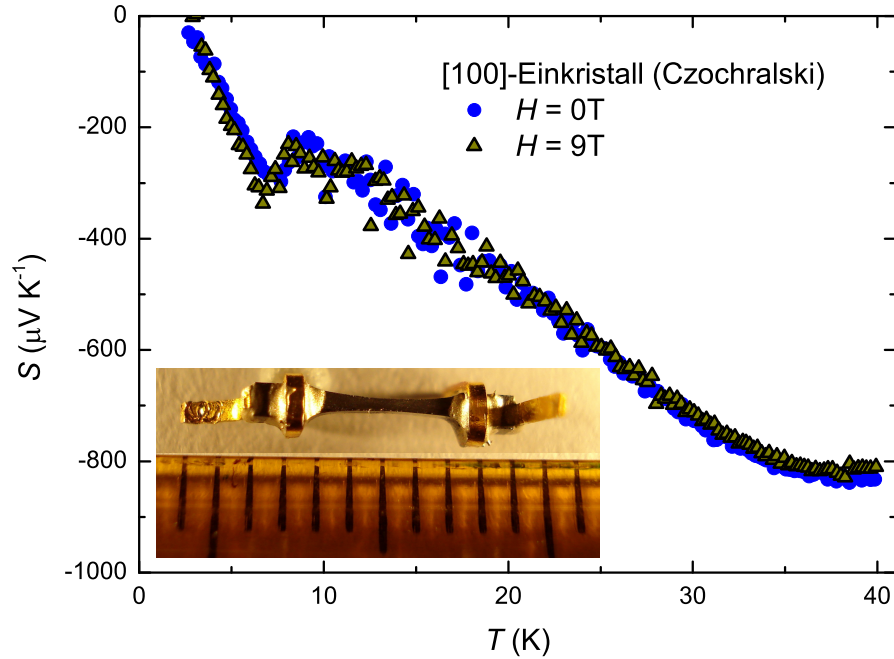


Abbildung 5.26.: Seebeck-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für Einkristalle von  $\text{FeGa}_3$  (Czochralski, orientiert entlang  $[100]$ ). Die Messung erfolgte im Nullfeld und im Magnetfeld von  $H = 9\text{ T}$ . Der kleine Unterschied in den absoluten Werten im Vergleich mit Abb. 5.20 resultiert durch die Ausdünnung des Kristalls zur Verbesserung des Wärmefflusses bei tiefen Temperaturen (siehe Einschub).

Die intermetallische Phase  $\text{FeGa}_3$  weist keinen Homogenitätsbereich auf, wodurch Selbstdotierungseffekte ausgeschlossen sind. Unabhängig von der Präparationsmethode (Ga-Fluss, Czochralski, SPS) haben die gemessenen Einkristalle und die polykristalline Probe im Rahmen des experimentellen Fehlers die gleichen Gitterparameter und die gleiche chemische Zusammensetzung. Als Grundlage für eine schwache Phononen-Streuung, zeigen die untersuchten Einkristalle keine Korngrenzen. Durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Wärmekapazität wurden keine Hinweise auf einen magnetischen oder strukturellen Phasenübergang gefunden. Der Seebeck-Koeffizient von  $\text{FeGa}_3$  wurde theoretisch berechnet und im hohen Magnetfeld von  $H = 9\text{ T}$  gemessen. Beide Untersuchungen zeigen keinen Anhaltspunkt für Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in

$\text{FeGa}_3$ . Somit werden die ungewöhnlich niedrigen Seebeck-Koeffizienten, verbunden mit großen thermischen Leitfähigkeiten im gleichen Temperaturbereich, mit dem Phonon-drag-Effekt begründet.



## 6. Diskussion der chemischen Aspekte

Die gezielte Präparation polykristalliner Materialien zur Reaktion einphasiger Produkte wurde durch eine thermische Analyse der entsprechenden Modellreaktion begleitet. Dadurch konnte die Reaktionstemperatur genau identifiziert werden. Außerdem wurde dadurch die Maximaltemperatur für die SPS-Behandlung ermittelt, um Zersetzungen des Produktes zu vermeiden.

In Kapitel 3 dieser Arbeit wurde der intermetallische Halbleiter  $\text{RuIn}_3$  und Substitutionsvarianten der Ru- und In-Position ausführlich behandelt. Die chemische Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und die entsprechende Analyse der verfeinerten Gitterparameter deckte einen kleinen Homogenitätsbereich für die binäre Verbindung auf. Die Untersuchungen der WDXS zeigten für die Substitutionsreihe  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  ( $x \leq 0,100$ ) eine gute Übereinstimmung zwischen der nominellen und experimentellen Zusammensetzung. Gleichzeitig sinkt der für eine Substitution der In-Position sensitive Gitterparameter  $c$  mit steigender Substitutionskonzentration. Aufgrund der Atomradien von Sn (140,5 pm) und Zn (133,2 pm) im Vergleich mit In (162,6 pm) wird in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $x \leq 0,100$ ) die Verkleinerung der Gitterparameter ebenso beobachtet. Bei kleiner Substitutionskonzentration  $x \rightarrow 0$  ist ein Versatz im Vergleich zu  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  zu beobachten ist, welcher genau mit den Grenzen des Homogenitätsbereichs der Stammverbindung zusammentrifft. Zusätzlich zeigt die WDXS-Analyse keine Substitution für  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$  (kleinste Substitutionskonzentration) und insgesamt einen verringerten experimentellen Zn-Gehalt gegenüber der nominellen Ausgangszusammensetzung. Die metallografische Untersuchung der Substitutionsvarianten zeigte kleine oxidische Verunreinigungen. Als Ursache wurde  $\text{RuO}_2$  im käuflich erworbenen Ru-Pulver identifiziert. Die daraus resultierende Chemie kann das Verhalten der Gitterparameter und das Auftreten von Zn-Oxid in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  und In-Oxid in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  bzw.  $\text{RuIn}_3$  vollständig erklären. Durch Reduktion des Ru-Pulvers mit Wasserstoff in einer selbst-gebauten Apparatur konnte das Oxid vollständig eliminiert werden. Die saubere Präparation der Proben  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$  mit gereinigtem  $\text{Ru}^*$ -Pulver wurde durch die chemische Charakterisierung bestätigt. Die Gitterparameter für kleine Substitutionskonzentration  $x \rightarrow 0$  fallen mit der Mitte des Homogenitätsbereichs von binärem  $\text{RuIn}_3$  zusammen. Außerdem lässt sich eine gute

Übereinstimmung der nominellen mit der experimentellen Zusammensetzung für alle Proben (auch  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}^*$ ) dokumentieren. Die Ergebnisse der chemischen Charakterisierung wird durch die Messung des elektrischen Widerstands bestätigt, welcher für  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$  halbleitendes Verhalten und für alle anderen  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ -Proben ( $0,025 \leq x \leq 0,100$ ) metallische Charakteristika zeigt. Der Seebeck-Koeffizient zeigt die gleichen Resultate für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ . Für  $\text{RuIn}_{2,990}\text{Zn}_{0,010}$  lässt sich das gleiche Verhalten wie für binäres  $\text{RuIn}_3$  beobachten und weiterhin zeigen die Proben  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $0,025 \leq x \leq 0,100$ ) keinen systematischen Verlauf. Die experimentellen Ergebnisse für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  stehen im Einklang mit Rechnungen zur Bandstruktur von  $\text{RuIn}_3$ , welche für Substitutionen mit Sn und Zn bei kleiner Substitutionskonzentration ( $x \leq 0,125$ ) ein rigid-band-Verhalten zeigen. Durch Substitution ändert sich die elektronische Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveau nicht signifikant. Dadurch kommt es infolge einer In-Substitution mit Sn (Elektronen-Überschuss) bzw. Zn (Elektronen-Mangel) zu einem teilweisen Auffüllen des Valenzbandes bzw. Entleeren des Leitungsbandes.

Nach Reinigung des  $\text{Ru}^*$ -Pulvers durch Wasserstoff-Reduktion zeigt sich auch ein systematischer Trend in der Messung des Seebeck-Koeffizienten für  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ . Da mit steigender Substitutionskonzentration mehr Ladungsträger in  $\text{RuIn}_3$  eingebracht werden, ist eine systematische Verkleinerung der Maximums mit steigendem Zn-Gehalt zu beobachten. Dieser systematische Trend war in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ -Materialien nicht zu beobachten, welche mit kommerziellem Ru-Pulver präpariert wurden.

Das Modell zur Interpretation der Ergebnisse der chemischen Charakterisierung kann auch auf die Resultate der Gitterparameter und der chemischen Zusammensetzung für  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$  ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  angewandt werden. Die Gitterparameter für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  sind wegen der ähnlichen Atomradien von Ru (134,0 pm), Rh (134,5 pm) und Ir (135,7 pm) identisch. Sie gleichen dem Gitterparameter des Ru-reichen Teils des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$ , weil In zur Reduktion des  $\text{RuO}_2$  verbraucht wird. Die experimentelle Zusammensetzung korrespondiert gut mit der nominellen Einwaage in  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$ . Durch die metallografische Untersuchung wurde für nominelles  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  lediglich eine  $\text{RuIn}_3$ -Matrix mit Re-Einschlüssen nachgewiesen. Aufgrund des vorliegenden Überschusses an In und dem mit Ru vergleichbaren Atomradius von Re (137,0 pm) liegt der Gitterparameter am In-reichen Teil des Homogenitätsbereichs von  $\text{RuIn}_3$ . Dies wird durch die TE Messungen unterstützt, welche für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$  halbleitendes Verhalten und somit keine Substitution zeigen. Der elektrische Widerstand von  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  ist durch metallisches Verhalten gekennzeichnet, wie es auch nach der Analyse der experimentellen Zusammensetzung zu erwarten war. In nominellem  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$



---

wird ZnO als oxidische Verunreinigung beobachtet, da zur Reduktion des RuO<sub>2</sub> bevorzugt Zn wird. Dadurch wird die konkurrierende Situation zwischen der Ir- (*n*-Typ) und Zn- (*p*-Typ) Substitution gestört und die physikalische Messung zeigt analoges Verhalten wie in Ru<sub>0,95</sub>Ir<sub>0,05</sub>In<sub>3</sub>.

In ähnlicher Weise lässt sich das Modell zur Interpretation der Ergebnisse der chemischen Charakterisierung in FeGa<sub>3-*x*</sub>E<sub>*x*</sub> (*E* = Al, In, Zn, Ge) anwenden. Die Reduktion der oxidischen Verunreinigung in kommerziellem Fe-Pulver wird durch bevorzugt durch Al oder Ga ablaufen. Deshalb wurde bei kleiner Substitutionskonzentration (*x* ≤ 0,10) keine Substitutionskonzentration beobachtet, welche aber in FeGa<sub>2,50</sub>Al<sub>0,50</sub> nachgewiesen wurde. In FeGa<sub>3-*x*</sub>In<sub>*x*</sub> wurde mit *x* ≈ 0,01 eine sehr geringe Löslichkeit von In in FeGa<sub>3</sub> gefunden. Die besten Ergebnisse zeigten sich für die feste Lösung FeGa<sub>3-*x*</sub>Ge<sub>*x*</sub>, wobei stetig sinkende Gitterparameter mit steigender Substitutionskonzentration einhergehen. Eine gute Übereinstimmung zwischen experimenteller und nomineller Zusammensetzung wird durch die Messung der TE Eigenschaften mit systematischen Verläufen bestätigt.

Die Messung der chemischen Zusammensetzung der polykristallinen Proben, der Substitutionsvarianten der In-Position und der Substitutionsvarianten der Ru-Position zeigte eine charakteristisch geminderte Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Der verringerte Ru-Gehalt könnte durch eine Unterbesetzung der Ru-Position, eine zusätzliche Besetzung von In in Zwischengitterplätzen oder eine Mischbesetzung der In-Position mit Ru erklärt werden. Nach Abzug des experimentellen Fehlers (dreifache Standardabweichung) ergibt sich eine maximale Unterbesetzung von 1 Atom-%. Da die Wiederfindungsrate der gemessenen Proben zwischen 99 und 101 Gew.-% lag, ist die Größe des absoluten Fehlers im akzeptablen Bereich. Die Messung des elektrischen Widerstands zeigte für Proben von binärem RuIn<sub>3</sub> halbleitendes Verhalten, unabhängig von einer möglichen Unterbesetzung der Ru-Position. Eine Abweichung von der idealen Zusammensetzung 1:3 von 1 Atom-% sollte durch metallisches Verhalten verifiziert werden.

Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der RuIn<sub>3</sub>-Einkristalle zeigt nach Abzug des experimentellen Fehlers eine stöchiometrische Zusammensetzung. Leider waren die Kristalle für eine unabhängige Messung des elektrischen Widerstands zu klein.

Im großen Gegensatz zu RuIn<sub>3</sub> zeigen die Verbindungen RuGa<sub>3</sub> und FeGa<sub>3</sub> keinen Homogenitätsbereich. Eine mögliche Erklärung dafür, könnte die unterschiedliche Stabilität der Randphasen in den entsprechenden binären Systemen sein. Aber die fehlende Kenntnis über die Phasendiagramme In–Ru und Ga–Ru erschwert diese Diskussion. Als weiterer Grund könnte die bessere Polarisierbarkeit von In gegenüber Ga angeführt werden.

Dies wird dadurch unterstützt, dass  $\text{IrIn}_3$  [57] bzw.  $\text{IrIn}_2$  [58] mit einem Homogenitätsbereich berichtet sind, wobei dieser in  $\text{IrGa}_3$  bzw.  $\text{IrGa}_2$  nicht beobachtet wird [81]. Weiterhin ist die Diskussion einer verschiedenen Bindungssituation in den Ga-Verbindungen gegenüber den entsprechenden In-Analoga möglich. Eine Analyse der Bindungsabstände in  $TM_3$ -Verbindungen ( $T = \text{Co, Fe, Ir, Rh, Ru}$ ;  $M = \text{Ga, In}$ ) in Kapitel 3 brachte aber keine neuen Hinweise über die Bindungsverhältnisse in dieser Verbindungsklasse.

Gegensätzlich zu  $\text{RuIn}_3$  zeigte die chemische Zusammensetzung von Einkristallen und polykristallinen Proben der Verbindungen  $\text{RuGa}_3$  und  $\text{FeGa}_3$  einen charakteristischen Überschuss an Übergangsmetall. In Einkristallen von  $\text{RuGa}_3$  ist nach Abzug des experimentellen Fehlers ein maximaler Ru-Überschuss von 1,7 Atom-% zu beobachten. Untersuchungen zur Kristallstruktur zeigten, dass in  $\text{RuGa}_3$  eine Vollbesetzung der Ru- bzw. Ga-Position und keine Mischbesetzung der Ga-Position mit Ru vorliegt [142]. Dies wird durch die Messungen der physikalischen Eigenschaften bestätigt. Der elektrische Widerstand zeigt halbleitendes Verhalten und im Seebeck-Koeffizienten ist der für binäres  $\text{RuIn}_3$  und  $\text{RuGa}_3$  charakteristische  $p$ - $n$ -Übergang zu beobachten. Im Hinblick auf die Besetzung der Übergangsmetallposition stehen die Resultate der verschiedenen Methoden im Widerspruch. Die mittels WDXS quantifizierte Abweichung des Ru- bzw. Fe-Gehalts von der stöchiometrischen Zusammensetzung kann durch die Messung der TE Eigenschaften der binären Verbindung nicht bestätigt werden. Die WDXS bewegt sich in diesem Bereich nahe an der Grenze der Methode. Diese Untersuchung erweist sich aber für den Nachweis der Substitution als sehr zuverlässig, da auch bei kleiner Substitutionskonzentration eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der experimentellen Zusammensetzung und der Interpretation der Messung der TE Eigenschaften gefunden wurde.

Einen wichtigen Teil dieser Arbeit stellt die Kristallzucht der Verbindungen dar. Die präparative Arbeit wurden dadurch erschwert, dass sowohl für  $\text{RuIn}_3$ , als auch für  $\text{RuGa}_3$  keine Phasendiagramme in den entsprechenden binären Systemen existieren. Mittels Kristallzucht im In-Überschuss konnten für  $\text{RuIn}_3$  keine ausreichend großen Kristalle zur TE Messung präpariert werden. Bei  $\text{FeGa}_3$  aus dem Ga-Fluss wurden viele Versuche benötigt, um einen Kristall zu züchten, welcher für die Messung der physikalischen Eigenschaften geeignet war. Ein Grund dafür kann mit dem Phasendiagramm des binären Systems Fe–Ga gefunden werden. Die Liquiduskurve unterhalb der peritektischen Zersetzungstemperatur von  $\text{FeGa}_3$  verläuft nahezu horizontal. Durch die Bildung eines  $\text{FeGa}_3$ -Kristalls wird der Umgebung Fe entzogen, aber die veränderte Zusammensetzung kristallisiert bei nahezu der gleichen Temperatur weiter. Deshalb bilden sich spontan sehr

---

viele Keime. Bei der Kristallzucht im Ga- bzw. In-Fluss gibt es keine Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der Keimbildung. Beim Bridgman-Verfahren, welches für Einkristalle von  $\text{RuGa}_3$  angewandt wurde, wird die Keimbildung durch das definierte Herausfahren aus dem Ofen unter Verwendung eines konischen Tiegels besser beeinflusst. Das Czochralski-Verfahren wurde zur Zucht von  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen eingesetzt (Prof. Peter Gille, Ludwig-Maximilians-Universität München) und die Keimbildung durch Einsatz eines orientierten  $\text{FeGa}_3$ -Keims gezielt gesteuert.

Der Einfluss des Gefüges auf die TE Eigenschaften einer Verbindung wurde für  $\text{RuGa}_3$  und  $\text{FeGa}_3$  untersucht. Die Präparation der entsprechenden polykristallinen Materialien unter Beibehaltung der chemischen Zusammensetzung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und WDXS-Untersuchungen analysiert. Für  $\text{RuGa}_3$  konnten dadurch erstmals die intrinsischen Eigenschaften der Verbindung gemessen und mit dem polykristallinen Material verglichen werden.

Am Beispiel von  $\text{FeGa}_3$  zeigte sich die Wichtigkeit einer sauberen Darstellung. Mit drei verschiedenen Syntheseverfahren wurden Einkristalle und polykristalline Materialien hergestellt, welche im Rahmen des experimentellen Fehlers die gleichen Gitterparameter und die gleiche chemische Zusammensetzung aufwiesen. Dies erlaubte erstmals den Einblick in die intrinsischen Eigenschaften der Verbindung. Dadurch wurden bisher bekannte Messungen der physikalischen Eigenschaften an orientierten Einkristallen widerlegt [102]. Intrinsisch zeigten sich für  $\text{FeGa}_3$  und für  $\text{RuGa}_3$  eine sehr hohe thermische Leitfähigkeit in Verbindung mit einem deutlich verringerten Seebeck-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen. Die drastische Änderung in Messungen der thermischen Leitfähigkeit und des Seebeck-Koeffizienten im polykristallinen Material konnte auf die Einflüsse der Korngrenzen zurückgeführt werden, welche durch eine zusätzliche SPS-Behandlung gezielt eingebracht wurden. Dies verdeutlicht nochmals die Wichtigkeit einer gründlichen chemischen Charakterisierung, wodurch in diesem Fall Ga-Einschlüsse als Begründung für die Änderung der TE Eigenschaften ausgeschlossen wurden. Durch die Kombination mit physikalischen Messungen wurde der Phonon-drag-Effekt als Ursache für ungewöhnlich niedrige Seebeck-Koeffizienten von  $-16.000(800) \mu\text{V K}^{-1}$  in  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen aus dem Ga-Fluss in Kombination mit einer hohen thermischen Leitfähigkeit von  $800(160) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  begründet.



## 7. Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung neuartiger TE Materialien, unter Berücksichtigung einer effizienten Präparation in Verbindung mit sorgfältiger chemischer Charakterisierung und physikalischer Messung. Als Grundvoraussetzung für eine TE aktive Verbindung muss diese ein Halbleiter sein, dessen Ladungsträgerkonzentration durch geeignete Substitution justiert werden kann. Weiterhin sollte eine starke Steigung der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau vorhanden sein, um hohe Seebeck-Koeffizienten zu erhalten. Schwere Elemente in einer möglichst komplizierten Kristallstruktur sollten für eine relativ geringe thermische Leitfähigkeit von Vorteil sein.

$\text{RuIn}_3$  und seine Substitutionsvarianten erfüllen diese Voraussetzungen und wurden daher als geeignet eingestuft. Eine Fest-Flüssig-Reaktion mit anschließender SPS-Behandlung zur Präparation polykristalliner Materialien lieferte phasenreine Produkte. Binäres  $\text{RuIn}_3$  ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,45 eV, welcher in Abhängigkeit von der Temperatur große negative und positive Seebeck-Koeffizienten zeigt ( $S_{\min} = -363(18) \mu\text{V K}^{-1}$ ,  $S_{\max} = 262(13) \mu\text{V K}^{-1}$ ). Die thermische Leitfähigkeit ist mit  $\kappa_{\min} = 3,8(8) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  relativ gering. Eine genaue Einstellung der Ladungsträgerkonzentration kann entweder durch Bildung von Defekten in  $\text{RuIn}_3$  oder durch Substitution von In mit Sn oder Zn erfolgen, wodurch ausschließlich negative (Sn) oder positive (Zn) Seebeck-Koeffizienten vorliegen. Gleichzeitig wird die thermische Leitfähigkeit um ca. 50 % im Vergleich zu binärem  $\text{RuIn}_3$  gesenkt. Die Substitution in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  und  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  ( $x \leq 0,10$ ) geht mit einem Halbleiter-Metall-Übergang einher, welcher durch Messungen des elektrischen Widerstands verifiziert wurde. Dies steht im Einklang mit Berechnungen der Zustandsdichte, welche eine Verschiebung des Fermi-Niveaus ins Leitungs- oder Valenzband durch Änderung der Ladungsträgerkonzentration zeigen. Die ersten Substitutionen der In-Position mit Sn und Zn führten zu maximalen TE Gütewerten von  $ZT_{\max} = 0,45(11)$  in  $\text{RuIn}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$ .

Analysen mittels WDXS zeigen eine gute Übereinstimmung der nominellen und experimentellen Zusammensetzung für die Sn-Substitution und einen vergleichsweise gerin-

gen Zn-Gehalt. Kleine Verunreinigungen von  $\text{In}_2\text{O}_3$  in  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  oder  $\text{ZnO}$  in Proben von  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$  sind dabei von besonderer Bedeutung, deren Ursprung  $\text{RuO}_2$ -Verunreinigungen in kommerziellem Ru-Pulver ist. Die dadurch ablaufenden Reduktionen und die Redoxpotentiale der Elemente und Verbindungen können mit den Gitterparametern der Substitutionsvarianten und dem Homogenitätsbereich der Stammverbindung  $\text{RuIn}_3$  in Einklang gebracht werden.

Das Modell lässt sich in gleicher Weise zur Interpretation der Gitterparameter und der chemischen Zusammensetzung von Substitutionsvarianten  $\text{Ru}_{0,95}\text{T}_{0,05}\text{In}_3$  mit den schweren Übergangsmetallen  $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  erklären. Die TE Eigenschaften für  $\text{Ru}_{0,95}\text{Rh}_{0,05}\text{In}_3$ ,  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_3$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  ändern sich analog zu den Sn-Substitutionsvarianten mit In: Die Wärmeleitfähigkeit wird um ca. 50 % verglichen mit binärem  $\text{RuIn}_3$  gesenkt, was von einem Halbleiter-Metall-Übergang im Widerstand und ausschließlich  $n$ -Typ-Verhalten der Seebeck-Koeffizienten begleitet wird. Die TE Effizienz kann mit diesen Substitutionen der Übergangsmetall-Position nicht signifikant erhöht werden. Lediglich Re-Einschlüsse in einer  $\text{RuIn}_3$ -Matrix (nominal  $\text{Ru}_{0,95}\text{Re}_{0,05}\text{In}_3$ ) führten zu einer Verdopplung des  $ZT$ -Wertes auf 0,15(4).

Zur Eliminierung der  $\text{RuO}_2$ -Verunreinigungen wurde eine Wasserstoff-Reduktionsapparatur entwickelt. Nachgewiesen durch chemische Analyse konnten die Sauerstoffverunreinigungen im Ru-Pulver vollständig entfernt werden. Mit diesem gereinigten Ausgangsmaterial wurden die mit Zn substituierten Spezies erneut synthetisiert. Danach zeigen Proben von  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$ , aufgrund der Abwesenheit des Isolators  $\text{ZnO}$ , einen deutlich verringerten elektrischen Widerstand mit metall-ähnlichem Charakter. Die Seebeck-Koeffizienten sind mit sinkender Ladungsträgerkonzentration bzw. sinkender Substitutionskonzentration systematisch erhöht. Durch die Reinigung der Edukte korrespondieren die Seebeck-Koeffizienten der Reaktionsprodukte  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x^*$  in relativen und absoluten Werten sehr gut mit theoretisch errechneten Seebeck-Koeffizienten aus DFT-Berechnungen. Außerdem zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der nominalen und experimentellen Zusammensetzung für die Zn-Substitution unter Nutzung des reduzierten  $\text{Ru}^*$ -Pulvers. Die maximale TE Aktivität wurde auf  $ZT_{\text{max}} = 0,76(19)$  in  $\text{RuIn}_{2,975}\text{Zn}_{0,025}^*$  deutlich erhöht.

Neben Optimierungen der Ladungsträgerkonzentration spielen Veränderungen des Gefüges für die Eigenschaften eines TE Materials eine zentrale Rolle. Zur Ermittlung der Auswirkungen des Gefüges auf die TE Eigenschaften wurden große Einkristalle von  $\text{RuGa}_3$  (isostrukturell zu  $\text{RuIn}_3$ ) durch ein modifiziertes Bridgman-Verfahren gezüchtet und mit polykristallinem Material verglichen, welches aus diesem Einkristall hergestellt wur-

---

de. Gitterparameter und chemische Zusammensetzung der untersuchten RuGa<sub>3</sub>-Proben weisen keinerlei Variation auf. Aufgrund der größeren Kontaktwiderstände im polykristallinen Material sind erhöhte elektrische Widerstände im TT-Bereich im Vergleich zum Einkristall messbar. Die Seebeck-Koeffizienten der poly- und einkristallinen Proben stimmen im HT-Bereich überein, während sich für den Einkristall ein scharfes Minimum mit  $S_{\min} = -700(35) \mu\text{V K}^{-1}$  bei 38 K zeigt, welches im polykristallinen Material nicht zu beobachten ist. Analog dazu ist die thermische Leitfähigkeit des Einkristalls durch ein deutliches Maximum gekennzeichnet, welches in der polykristallinen Probe nahezu vollständig zusammenfällt. Die zusätzlichen Korngrenzen im Gefüge des polykristallinen Materials wirken als Streuzentren für Phononen, welche im entsprechenden RuGa<sub>3</sub>-Einkristall nicht vorhanden sind. Die intrinsischen Eigenschaften von RuGa<sub>3</sub> mit hoher Wärmeleitfähigkeit in Verbindung mit niedrigem Seebeck-Koeffizienten bei tiefen Temperaturen könnten mit dem Phonon-drag-Effekt erklärt werden. Mischkristalle der Ausgangszusammensetzung RuGa<sub>3-x</sub>In<sub>x</sub> brachten Kristalle der Phase RuGa<sub>2</sub> hervor. Diese zeigt, wie bereits in der Literatur beschrieben, mit  $ZT_{\max}(756 \text{ K}) = 0,48(12)$  in polykristalliner Form eine gute TE Aktivität.

Darauffolgend wurde Ruthenium durch Eisen vollständig ersetzt und der momentan viel untersuchte Halbleiter FeGa<sub>3</sub> (isostrukturell zu RuIn<sub>3</sub>) studiert. Die Präparation polykristalliner Proben wurde analog zu RuIn<sub>3</sub> und RuGa<sub>3</sub> durchgeführt und lieferte einphasige Produkte. Binäres FeGa<sub>3</sub> zeigt keinen  $p$ - $n$ -Übergang wie die Ru-haltigen Analoga. Aufgrund fehlender Untersuchungen zu einem geeigneten Substitutionselement wurden die Substitutionsvarianten FeGa<sub>3-x</sub>E<sub>x</sub> ( $E = \text{Al, In, Zn, Ge}$ ;  $x \leq 0,50$ ) mit einer Fest-Flüssig-Reaktion und anschließender SPS-Behandlung präpariert. Da kommerzielles Fe-Pulver, ähnlich wie Ruthenium, oxidische Verunreinigungen enthält, konnten analoge thermodynamische Berechnungen wie für RuIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub> und RuIn<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>, durchgeführt werden. Nur die Reduktion des Fe-Oxids durch Al ist gegenüber einer Reduktion mit Ga bevorzugt, weshalb für FeGa<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub> ( $x \leq 0,10$ ) keine chemische Substitution experimentell nachgewiesen werden konnte. Für FeGa<sub>3-x</sub>In<sub>x</sub> wurde eine Substitutionsgrenze von  $\approx 0,01$  gefunden. Die festen Lösungen FeGa<sub>3-x</sub>Al<sub>x</sub> und FeGa<sub>3-x</sub>In<sub>x</sub> zeigen keine Verbesserung der TE Aktivität. Proben von FeGa<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub> weisen einen  $p$ - $n$ -Übergang im Seebeck-Koeffizienten und eine Verringerung der thermischen Leitfähigkeit gegenüber dem Binären auf. Für die feste Lösung FeGa<sub>3-x</sub>Ge<sub>x</sub> konnten aus chemischer und physikalischer Sicht die besten Ergebnisse erzielt werden. Systematisch sinkende  $c$ -Gitterparameter bei steigender Substitutionskonzentration gehen mit einer sehr guten Übereinstimmung von nomineller und experimenteller Zusammensetzung einher. Mit steigendem Ge-Gehalt

wird der elektrische Widerstand und die thermische Leitfähigkeit reduziert. Für die feste Lösung  $\text{FeGa}_{0,80}\text{Ge}_{0,20}$  wird ein maximales  $ZT = 0,21(5)$  erreicht.

Nachfolgend wurde ein Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung und Formgebung von polykristallinem  $\text{FeGa}_3$  in der SPS entwickelt, wodurch zum ersten Mal niedrig schmelzende Konstituenten (wie z.B. Gallium) direkt zur Reaktion gebracht werden können. Die chemische und physikalische Charakterisierung der Proben dokumentiert mit Ga benetzte Korngrenzen, weshalb diese Präparationsmethode verworfen wurde.

Für Untersuchungen zu Gefügeeinflüssen in  $\text{FeGa}_3$  wurden große Einkristalle aus dem Ga-Fluss synthetisiert und mit polykristallinem Material verglichen, welches aus diesen Einkristallen präpariert wurde. Durch eine Zusammenarbeit mit Prof. P. Gille (Ludwig-Maximilians-Universität München) konnten Einkristalle in diese Untersuchung mit einbezogen werden, welche in [100]- und [001]-Richtung orientiert sind. Um eine eventuelle Diskrepanz in den TE Eigenschaften ausschließlich auf das unterschiedliche Gefüge zurückführen zu können, wurde die chemische Zusammensetzung aller Proben im Vorfeld untersucht. Dabei weisen die Gitterparameter und die chemische Zusammensetzung der Einkristalle und des polykristallinen Materials im Bereich des experimentellen Fehlers keine Unterschiede auf. Die TE Eigenschaften bei hohen Temperaturen ( $T \geq 400 \text{ K}$ ) zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen poly- und einkristallinen Proben. Im Gegensatz dazu stehen Messungen des Seebeck-Koeffizienten und der thermischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen. Bei Temperaturen unter 20 K sind die Wärmeleitfähigkeiten der Einkristalle durch starke Maxima geprägt, welche Werte von  $350(70) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Czochralski, entlang [001]-Richtung),  $500(100) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Czochralski, entlang [100]-Richtung) und  $800(160) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  (Ga-Fluss) annehmen. Im polykristallinen Material ist dieses Signal durch viele zusätzliche Streuzentren für Phononen mit  $30(6) \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  fast vollständig unterdrückt. Der Seebeck-Koeffizient der Einkristalle ist im gleichen Temperaturbereich und in gleicher Reihenfolge ebenfalls durch starke Signale gekennzeichnet, welche ungewöhnlich niedrige Werte von bis zu  $-16.000(800) \mu\text{V K}^{-1}$  im Einkristall (Ga-Fluss) erreichen. Die polykristalline Probe mit der höchsten Defekt-Konzentration (Korngrenzen) weist im gleichen Temperaturbereich den deutlich kleinsten Seebeck-Koeffizienten auf. Die Anisotropie der TE Eigenschaften ist in den untersuchten  $\text{FeGa}_3$ -Einkristallen insgesamt nur sehr schwach ausgeprägt. Für die ungewöhnlich niedrigen Seebeck-Koeffizienten wurden magnetische oder strukturelle Phasenübergänge durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Wärmekapazität ausgeschlossen. Theoretische Berechnungen der elektronischen Eigenschaften auf Basis von ermittelten Ladungsträgerkonzentrationen aus Hall-Messungen zeigen, dass die extremen Seebeck-Koeffizienten nicht elektronischen Ursprungs sein können. Eben-



---

so wurde Elektronen-Korrelation wegen der großen experimentell bestimmten Bandlücken (0,49-0,51 eV) nicht in Betracht gezogen. Die gesamte thermische Leitfähigkeit ist bei Temperaturen kleiner 400 K nahezu ausschließlich durch den Anteil des Gitters bestimmt. Der Phonon-drag-Effekt wurde als Ursache für die ungewöhnlich niedrigen Seebeck-Koeffizienten in FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen von bis zu -16.000(800)  $\mu\text{V K}^{-1}$  ausführlich begründet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass die kontrollierte Durchführung von chemischen Reaktionen eine entscheidende Rolle bei der gezielten Synthese von bekannten Materialien spielt. In Kombination mit einer gründlichen chemischen Charakterisierung ist sie auch von entscheidender Bedeutung bei der Entwicklung von neuen Synthesestrategien bzw. unbekannten Verbindungen.

### Ausblick

Die intermetallischen Halbleiter  $\text{RuIn}_3$ ,  $\text{RuGa}_3$  und  $\text{FeGa}_3$  wurden mit der vorliegenden Arbeit hinlänglich, aber nicht erschöpfend, erforscht. Einige Aspekte konnten nicht abschließend geklärt werden und erfordern weitere Studien.

Bezugnehmend auf die Kristallstruktur der behandelten Verbindungen wurde auf die kurzen Abstände der Übergangsmetalle eingegangen, welche sich durch die Flächenverknüpfung der dreifach-überkappten trigonalen Prismen ergeben. Eine resultierende Fragestellung wäre die Klärung der vorhandenen Wechselwirkungen in der Struktur. Aus den vorhandenen Einkristalldaten und den durchgeführten Abstandsanalysen kann keine abschließende Aussage dazu getroffen werden. Hier wäre eine Analyse der chemischen Bindung durch quantenchemische Rechnungen hilfreich. Darüber hinaus könnte die Ursache für den gefundenen Homogenitätsbereich in  $\text{RuIn}_3$ , welcher in  $\text{RuGa}_3$  und  $\text{FeGa}_3$  nicht auftritt, weiterführend untersucht werden. Interessant wäre die Untersuchung, ob sich diese Thematik auf weitere In- bzw. Ga-Verbindungen mit gleicher Kristallstruktur ausweiten lässt. Um lokale Wechselwirkungen experimentell zu ermitteln, sind Experimente der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) denkbar und hilfreich. Daraus ergibt sich die Frage, ob sich ein Unterschied zwischen möglichen Ru–Ru- und Fe–Fe-Wechselwirkungen in der Kristallstruktur feststellen lässt. Dies könnte eine Erklärung für den  $p$ – $n$ -Übergang des Seebeck-Koeffizienten in  $\text{RuIn}_3$  und  $\text{RuGa}_3$  liefern, welcher in  $\text{FeGa}_3$  nicht auftritt. In diesem Zusammenhang wären die Einflüsse chemischer Substitution auf die interatomaren Wechselwirkungen zu klären. Eventuell kann dadurch ein besseres Verständnis für das komplexe Verhalten des Seebeck-Koeffizienten für die feste Lösung  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Zn}_x$  erlangt und das Absinken der Gitterparameter in  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Al}_x$  und  $\text{FeGa}_{3-x}\text{Ge}_x$  erklärt werden.

# Literatur

- [1] T. J. Seebeck. “Über die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz”. *Ann. d. Phys.* 82 (1826) 253–286.
- [2] S. Paschen, C. Godart und Y. Grin. “Recent Progress in the Development of Thermoelectric Materials with Complex Crystal Structures”. In: *Complex Metallic Alloys: Fundamentals and Applications*. 1. Auflage. Wiley VCH, Weinheim, 2011 365.
- [3] G. Mahan. “Good Thermoelectrics”. *Sol. Stat. Phys.* 51 (1997) 81–157.
- [4] J. Yang und T. Caillat. “Thermoelectric materials for space and automotive power generation”. *Mater. Res. Soc. Bull.* 31 (2006) 224–229.
- [5] M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T. F. Sturm, M. Franosch und G. Wachutka. “Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply”. *Sens. Act. A* 114 (2004) 362–370.
- [6] W. Haken. “Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen”. *Ann. d. Phys.* 337 (1910) 291–336.
- [7] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid und M. G. Kanatzidis. “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures”. *Nature* 489 (2012) 414–418.
- [8] J. Sommerlatte, K. Nielsch und H. Böttner. “Thermoelektrische Multitalente”. *Phys. J.* 6 (2007) 35–41.
- [9] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling und H. Böttner. “Thermoelectric Nanostructures: From Physical Model Systems towards Nanograined Composites”. *Adv. Energy Mat.* 1 (2011) 713–731.
- [10] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka und G. J. Snyder. “Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States”. *Science* 321 (2008) 554–557.

- [11] M. Stelter, M. Kusnezoff und U. Partsch. “Aufbau- und Verbindungstechnik für thermoelektrische Generatoren”. In: *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie*. Hrsg. von D. Jänsch. Expert Verlag, Renningen, 2009 104–113.
- [12] M. S. El-Genk und H. H. Saber. “Modeling and Optimization of Segemented Thermoelectric Generators for Terrestrial and Space Applications”. In: *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Hrsg. von D. M. Rowe. 1. Auflage. CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [13] B. Mazar, R. Richter und A. Eder. “Potenziale thermoelektrischer Verlustwärmennutzung bei hocheffizienten Antriebssträngen”. In: *Thermoelektrik: Eine Chance für die Automobilindustrie*. Hrsg. von D. Jänsch. Expert Verlag, Renningen, 2009 221–235.
- [14] G. K. H. Madsen. “Automated Search for New Thermoelectric Materials: The Case of LiZnSb”. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140–12146.
- [15] G. J. Snyder und E. S. Toberer. “Complex thermoelectric materials”. *Nature* 7 (2008) 105–114.
- [16] G. A. Slack. “New Materials and Performance Limits for Thermoelectric”. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Hrsg. von D. Rowe. 1. Auflage. CRC-Press, Boca Raton, 1995 407–440.
- [17] R. Amatya und R. J. Ram. “Trend for Thermoelectric Materials and Their Earth Abundance”. *J. Electr. Mater.* 41 (2012) 1011–1019.
- [18] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt und P. Schmidt. *Chemical Vapor Transport Reactions*. 1. Auflage. De Gruyter, Berlin, New York, 2012.
- [19] Y. Matsui, M. Hiratani und S. Kimura. “Hydrogen reduction of a RuO<sub>2</sub> electrode prepared by DC reactive sputtering”. *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 4093–4098.
- [20] *Merkblatt 055 der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie*. 7/1991.
- [21] A. Hollemann und W. N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage. de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [22] M. Armbrüster. *Bindungsmodelle für intermetallische Verbindungen mit der Struktur des CuAl<sub>2</sub>-Typs*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2004.
- [23] P. C. Canfield und Z. Fisk. “Growth of single crystals from metallic fluxes”. *Phil. Mag. Part B* 65 (1992) 1117–1123.

- 
- [24] J. Schmidt. *Anwendung des Spark Plasma Sinterverfahrens für Präparationszwecke in der Festkörperchemie*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2003.
- [25] *STOE Win XPOW, Software Package for STOE Powder Diffraction System, Version 2.22*. STOE & Cie GmbH, Darmstadt, 2007.
- [26] L. Akselrud und Y. Grin. “WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4)”. *J Appl. Cryst.* 47 (2014) 803–805.
- [27] H. Hantschke und P. Schmidt. “Röntgenmikroanalyse mit dem Rasterelektronenmikroskop”. In: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994 371–449.
- [28] *Proteus-Thermal Analysis, Version 6.0.0*. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, 2012.
- [29] *Netzsch LFA Messung, Version 5.2.0*. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, 2006.
- [30] J. A. Cape und G. W. Lehman. “Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity”. *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1909.
- [31] *Pyris Software, Version 11.0*. PerkinElmer, Connecticut, USA, 2009.
- [32] G. V. Kuznetsov und M. D. Kats. “The errors when determining thermal characteristics by the laser flash method due to the thickness of the sample and the duration of the heating pulse”. *Meas. Tech.* 55 (2012) 454.
- [33] J. Emsley. *The Elements*. 3. Auflage. Oxford University Press, New York, 1998.
- [34] M. Binnewies und E. Milke. *Thermochemical Data of Elements and Compounds*. 1. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [35] *Thermodynamik, Version 1.2.3.0*. Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe), 2011.
- [36] H. Ellingham. “Reducibility of oxides and sulphides in metallurgical processes”. *J. Soc. Chem. Ind.* 63 (1944) 125–160.
- [37] U. Häussermann, M. Boström, P. Viklund, O. Rapp und T. Björnängen. “FeGa<sub>3</sub> and RuGa<sub>3</sub>: Semiconducting Intermetallic Compounds”. *J. Sol. Stat. Chem.* 165 (2002) 94–99.
- [38] P. Viklund, S. Lidin, P. Berastegui und U. Häussermann. “Variations of the FeGa<sub>3</sub> Structure Type in the Systems CoIn<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub> and CoGa<sub>3-x</sub>Zn<sub>x</sub>”. *J. Sol. Stat. Chem.* 165 (2002) 100–110.

- [39] Y. V. Knyazev, Y. I. Kuz'min und I. A. Nekrasov. "Optical absorption and electronic structure of intermetallic compound  $\text{RuIn}_3$ ". *Opt. Spectrosc.* 114 (2013) 83–86.
- [40] Y. Imai und A. Watanabe. "Electronic structures of semiconducting  $\text{FeGa}_3$ ,  $\text{RuGa}_3$ ,  $\text{OsGa}_3$ , and  $\text{RuIn}_3$  with the  $\text{CoGa}_3$ - or the  $\text{FeGa}_3$ -type structure". *J. Appl. Phys.* 14 (2006) 722–728.
- [41] K. Schubert, H. L. Lukas, H.-G. Meißner und S. Bhan. "Zum Aufbau der Systeme Kobalt-Gallium, Palladium-Gallium, Palladium-Zinn und verwandter Legierungen". *Z. Metallkde.* 50 (1959) 534–540.
- [42] H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky. "Die Kristallstruktur von  $\text{ThGa}_2$  und  $\text{RuIn}_3$ ". *Monatsh. Chem.* 95 (1964) 1386–1390.
- [43] S. Lu und C.-K. Liang. "The crystal structure of  $\text{FeGa}_3$ ". *Acta Phys. Sin.* 286 (1965) 141–157.
- [44] R. Pöttgen. "Preparation, crystal structure and properties of  $\text{RuIn}_3$ ". *J. Alloys Compd.* 226 (1995) 59.
- [45] D. Bogdanov, K. Winzer, I. A. Nekrasov und T. Pruschke. "Electronic properties of the semiconductor  $\text{RuIn}_3$ ". *J. Phys.: Cond. Mat.* 19 (2007) 232202.
- [46] R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann und G. Kotzyba. "Structure, Chemical Bonding and Properties of  $\text{CoIn}_3$ ,  $\text{RhIn}_3$ , and  $\text{IrIn}_3$ ". *Z. Anorg. Allg. Chem.* 624 (1998) 244–250.
- [47] G. Brunner und D. Schwarzenbach. "Zur Abgrenzung der Koordinationssphäre und Ermittlung der Koordinationszahl in Kristallstrukturen". *Z. Kristallogr.* 133 (1971) 127–133.
- [48] Y. Grin, U. Burkhardt, M. Ellner und K. Peters. "Refinement of the  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$  structure and its relationship to the quasihomological homeotypical structures". *Z. Kristallogr.* 209 (1994) 479–487.
- [49] M. Ruck. "Kristallstruktur und Zwillingsbildung der intermetallischen Phase  $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}$ ". *Acta Cryst. B* 52 (1996) 605–609.
- [50] D. Bogdanov. *Elektronische Eigenschaften neuer dotierter Halbleiter: Supraleitung im Diamant und Transporteigenschaften von  $\text{RuIn}_3$* . Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, 2006.
- [51] A. Mani, S. Sharma, S. Chandra und A. Bharathi. "High pressure studies on  $\text{RuIn}_3$  single crystal". *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 205802.

- 
- [52] R. N. Roof, Z. Fisk und J. L. Smith. “Crystal Data for  $\text{RuIn}_3$ ”. *Powder Diff.* 1 (1986) 20.
- [53] H. Okamoto. “The In–Ru (Indium–Ruthenium) system”. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 9 (1988) 704–704.
- [54] H. Schäfer, G. Schneiderei und W. Gerhardt. “Zur Chemie der Platinmetalle.  $\text{RuO}_2$  Chemischer Transport, Eigenschaften, thermischer Zerfall”. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 319 (1963) 327–336.
- [55] H. Schäfer, A. Tebben und W. Gerhardt. “Zur Chemie der Platinmetalle. V Gleichgewichte mit  $\text{Ru}_{(\text{f})}$ ,  $\text{RuO}_{2(\text{f})}$ ,  $\text{RuO}_{3(\text{g})}$  und  $\text{RuO}_{4(\text{g})}$ ”. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 321 (1963) 41–55.
- [56] V. Hlukhyy, R.-D. Hoffmann und R. Pöttgen. “The Solid Solution  $\text{Mg}_x\text{In}_{3-x}\text{Ir}$  - Formation of the  $\text{FeGa}_3$  type up to  $x = 0.73$  and the Cementite Structure with  $x = 0.92$ ”. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 68–74.
- [57] H. Flandorfer, K. W. Richter, E. Hayer, H. Ipsen, G. Borzone und J.-P. Bros. “The binary system In–Ir: a new investigation of phase relationships, crystal structures, and enthalpies of mixing”. *J. Alloys Compd.* 345 (2002) 130–139.
- [58] H. Flandorfer. “The crystal structure of a new low temperature modification of  $\text{In}_3\text{Ir}$ ”. *J. Alloys Compd.* 368 (2004) 256–259.
- [59] H. J. Goldsmid. *Introduction to Thermoelectricity*. Springer, Berlin-Heidelberg--New York, 2009.
- [60] W.-S. Liu, B.-P. Zhang, J.-F. Li, H.-L. Zhang und L.-D. Zhao. “Enhanced thermoelectric properties in  $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$  alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering”. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 103717.
- [61] T. Tritt. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*. Springer, Berlin–Heidelberg–New York, 2004.
- [62] D. Kasinathan, M. Wagner, K. Koepernik, R. Cardoso-Gil, Y. Grin und H. Rosner. *Phys. Rev. B* 85 (2012) 035207.
- [63] M. Wagner, R. Cardoso-Gil, N. Oeschler, H. Rosner und Y. Grin. “ $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ , and  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  - new thermoelectrics based on the semiconductor  $\text{RuIn}_3$ ”. *J. Mater. Res.* 26 (2011) 1886.
- [64] G. A. Leuchs, H. Wiessmann, O. Maisch und A. Gutbier. “Über die Einwirkung von Sauerstoff auf Ruthenium”. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 96 (1916) 182–206.

- [65] A. Janotti und C. G. V. d. Walle. “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor”. *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009) 126501.
- [66] Y. Horio und A. Inoue. “Effect of Oxygen Content on Thermoelectric Properties of n-Type  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  Alloys Prepared by Rapid Solidification and Hot-Pressing Techniques”. *Mater. Trans.* 47 (2006) 1412.
- [67] D. C. Cho, C. H. Lim, D. Lee, S. Y. Shin und C. Lee. “Effect of Oxygen Content on Thermoelectric Properties of Sintered Bi-Te Based Compounds”. *Mater. Sci. Forum* 449-452 (2004) 905.
- [68] K. Kim, T. Lim und G. Ha. “Improvement in thermoelectric properties of n-type bismuth telluride nanopowders by hydrogen reduction treatment”. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 28 (2011) 196.
- [69] B. A. Cook, J. L. Harringa, S. H. Han und B. J. Beaudry. “Parasitic effects of oxygen on the thermoelectric properties of  $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$  doped with GaP and P”. *J. Appl. Phys.* 72 (1992) 1423.
- [70] K. Ueno, A. Yamamoto, T. Noguchi, C. Li, T. Inoue, S. Sodeoka und H. Obara. “Effect of impurity oxygen concentration on the thermoelectric properties of hot-pressed  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ”. *J. Alloys Compd.* 417 (2006) 259.
- [71] C. Guminski. “Solubility of metals in liquid low-melting metals”. *Z. Metallkde.* 81 (1990) 105–110.
- [72] N. Haldolaarachchige, W. A. Phelan, Y. M. Xiong, R. Jin, J. Y. Chan, S. Stadler und D. P. Young. “Thermoelectric properties of intermetallic semiconducting  $\text{RuIn}_3$  and Metallic  $\text{IrIn}_3$ ”. *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 083709.
- [73] A. J. Zhou, X. B. Zhao, T. J. Zhu, Y. Q. Cao, C. Stiewe, R. Hassdorf und E. Müller. “Composites of Higher Manganese Silicides and Nanostructured Secondary Phases and Their Thermoelectric Properties”. *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1072–1077.
- [74] N. Scoville, C. Bajgar, J. Rolfe, J. P. Fleurial und J. Vandersande. “Thermal conductivity reduction in SiGe alloys by the addition of nanophase particles”. *Nanostruct. Mater.* 5 (1995) 207–223.
- [75] D. Mandrus, V. Keppens, B. C. Sales und J. L. Sarrao. “Unusual transport and large diamagnetism in the intermetallic semiconductor  $\text{RuAl}_2$ ”. *Phys. Rev. B* 58 (1998) 3712.



- 
- [76] Y. Takagiwa, J. Okada und K. Kimura. “Composition dependence of thermoelectric properties of binary narrow-gap  $\text{Ga}_{67-x}\text{Ru}_{33+x}$  compound”. *J. Alloys Compd.* 507 (2010) 364–369.
- [77] D. Souptel, G. Behr, L. Ivanenko, H. Vinzelberg und J. Schumann. “Floating zone growth and characterization of semiconducting  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  single crystals”. *J. Cryst. Growth* 244 (2002) 296–304.
- [78] Y. Amagai, A. Yamamoto, T. Iida und Y. Takanashi. “Thermoelectric properties of semiconductorlike intermetallic compounds  $\text{TMGa}_3$  (TM = Fe, Ru, and Os)”. *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 5644.
- [79] Y. Takagiwa, K. Kitahara, Y. Matsubayashi und K. Kimura. “Thermoelectric properties of  $\text{FeGa}_3$ -type narrow-bandgap intermetallic compounds  $\text{Ru}(\text{Ga},\text{In})_3$ : Experimental and calculational studies”. *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 123707.
- [80] B. Predel. “Ga-Ru (Gallium-Ruthenium)”. In: *Ga-Gd – Hf-Zr*. Hrsg. von O. Madelung. Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1996 1–1.
- [81] M. Boström, Y. Prots und Y. Grin. “Synthesis, crystal structure and chemical bonding of the novel compound  $\text{IrGa}_2$ ”. *Solid State Sci.* 6 (2004) 499–503.
- [82] B. Predel und W. Vogelbein. “Thermodynamische Untersuchung der Systeme Eisen-Gallium und Kobalt-Gallium”. *Thermochimica Acta* 13 (1975) 133–145.
- [83] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 2006.
- [84] G. Petzow und G. Effenberg. *Ternary Alloys*. Bd. 5. Wiley-VCH, Weinheim, 1992.
- [85] P. Villars, A. Prince und H. Okamoto. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*. Bd. 3. ASM International, 1995.
- [86] T. J. Anderson und I. Ansara. “The Ga-In (Gallium-Indium) System”. *J. Phase Equilibria* 12 (1991) 64–72.
- [87] Y. Takagiwa, K. Kitahara und K. Kimura. “Effect of electron doping on thermoelectric properties for narrow-bandgap intermetallic compound  $\text{RuGa}_2$ ”. *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 023713–023713–7.
- [88] J. Evers, G. Oehlinger und H. Meyer. “Semiconducting behaviour of  $\text{RuGa}_2$ ”. *Mater. Res. Bull.* 19 (1984) 1177–1180.
- [89] W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny und F. Benesovsky. “Die Verbindungen  $\text{RuGa}$  und  $\text{RuGa}_2$ ”. *Monatsh. f. Chem.* 94 (1963) 838–840.

- [90] D. C. Fredrickson, S. Lee und R. Hoffmann. “The Nowotny chimney-ladder phases: Whence the 14 electron rule?” *Inorg. Chem.* 43 (2004) 6159–6167.
- [91] Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J. T. Okada und K. Kimura. “Thermoelectric Properties of Binary Semiconducting Intermetallic Compounds  $\text{Al}_2\text{Ru}$  and  $\text{Ga}_2\text{Ru}$  Synthesized by Spark Plasma Sintering Process”. *Mater. Trans.* 51 (2010) 988–993.
- [92] Y. Takagiwa, J. Okada und K. Kimura. “Thermoelectric Properties of the Narrow-Gap Intermetallic Compound  $\text{Ga}_2\text{Ru}$ : Effect of Re Substitution for Ru Atoms”. *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 1067–1072.
- [93] V. Ponnambalam, G. Lehr und D. T. Morelli. “Influence of  $p$ - and  $n$ -type doping on the transport properties of the Nowotny chimney-ladder compounds  $\text{RuAl}_2$  and  $\text{RuGa}_2$ ”. *J. Mater. Res.* 26 (2011) 1907–1912.
- [94] C. Lue, W. Lai und Y.-K. Kuo. “Electrical and thermoelectric properties of the intermetallic  $\text{FeGa}_3$ ”. *J. Alloys Compd.* 392 (2005) 72–75.
- [95] N. Haldolaarachchige, A. B. Karki, W. A. Phelan, Y. M. Xiong, R. Jin, J. Y. Chan, S. Stadler und D. P. Young. “Effect of chemical doping on the thermoelectric properties of  $\text{FeGa}_3$ ”. *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 103712.
- [96] Y. Takagiwa, Y. Matsuura und K. Kimura. “Effect of carrier-doping on the thermoelectric properties of narrow-bandgap  $(\text{Fe,Ru})\text{Ga}_3$  intermetallic compounds”. *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 2206–2211.
- [97] V. Verchenko, M. Likhanov, M. Kirsanova, A. Gippius, A. Tkachev, N. Gervits, A. Galeeva, N. Büttgen, W. Krätschmer, C. Lue, K. Okhotnikov und A. Shevelkov. “Intermetallic solid solution  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ga}_3$ : Synthesis, structure, NQR study and electronic band structure calculations”. *Journal of Solid State Chemistry* 194 (2012) 361.
- [98] A. A. Gippius, V. Y. Verchenko, A. V. Tkachev, N. E. Gervits, C. S. Lue, A. A. Tsirlin, N. Büttgen, W. Krätschmer, M. Baenitz, M. Shatruk und A. V. Shevelkov. “Interplay between localized and itinerant magnetism in Co-substituted  $\text{FeGa}_3$ ”. *Phys. Rev. B* 89 (2014) 104426.
- [99] K. Umeo, Y. Hadano, S. Narazu, T. Onimaru, M. A. Avila und T. Takabatake. “Ferromagnetic instability in a doped band gap semiconductor  $\text{FeGa}_3$ ”. *Phys. Rev. B* 86 (2012) 144421.

- 
- [100] M. Cabrera-Baez, E. Magnavita, R. Ribeiro und M. Avila. “Thermodynamic and Transport Study of Electron- and Hole-Doped  $\text{MGa}_3$  Single Crystals ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ )”. *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 1988–1992.
- [101] M. B. Gamża, J. M. Tomczak, C. Brown, A. Puri, G. Kotliar und M. C. Aronson. “Electronic correlations in  $\text{FeGa}_3$  and the effect of hole doping on its magnetic properties”. *Phys. Rev. B* 89 (2014) 195102.
- [102] Y. Hadano, S. Narazu, M. A. Avila, T. Onimaru und T. Takabatake. “Thermoelectric and Magnetic Properties of a Narrow-Gap Semiconductor  $\text{FeGa}_3$ ”. *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 013702.
- [103] H. Okamoto. “The Fe-Ga (Iron-Gallium) system”. *Bull. Alloy Phase Diagr.* 11 (1990) 576.
- [104] C. Dasarathy und W. Hume-Rothery. “The System Iron-Gallium”. *Proc. R. Soc. Lond. A* 286 (1965) 141.
- [105] E. Wachtel und J. Maier. “Aufbau des Systems Gallium-Eisen”. *Z. Metallkde.* 58 (1967) 761–767.
- [106] T. Godecke und W. Köster. “Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 At.-% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung (II)”. *Z. Metallkde.* 68 (1977) 661.
- [107] A. Van der Kraan und K. Buschow. “The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer isomer shift in intermetallic compounds of iron”. *Physica B+C* 138 (1986) 55.
- [108] H. Meyer und M. Ellner. “On the solubility of aluminium in the intermetallic compound  $\text{CoGa}_3$ ”. *J. Alloys Compd.* 261 (1997) 250.
- [109] H. Ipser und A. Mikula. “On the ternary B 2-phase in the Al-Co-Ga system”. *Monatsh. Chem.* 123 (1992) 509.
- [110] M. Ellner und H. Meyer. “Structure of the ternary phase  $\text{Co}_3\text{Al}_8\text{Ga}$  and formation of the gallium-containing decagonal phase  $\text{d-Co}(\text{Al,Ga})_3(\text{m})$ ”. *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 118.
- [111] G. Kieselmann. “Ga elements, Ga films, Ga/X junctions”. In: *Ac - Na*. Hrsg. von R. Flükiger und W. Klose. Bd. 21a. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Springer, Berlin–Heidelberg–New York, 1985 249–258.
- [112] A. I. Orlov und L. G. Khvostantsev. “Effect of high pressure on the thermopower in gallium”. *JETP Lett.* 87 (2008) 545–547.

- [113] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen und W. Jeitschko. “The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds”. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 6996–7023.
- [114] P. Gille und B. Bauer. “Single crystal growth of  $\text{Al}_{13}\text{Co}_4$  and  $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  from Al-rich solutions by the Czochralski method”. *Cryst. Res. Tech.* 43 (2008) 1161–1167.
- [115] M. Wagner-Reetz, D. Kasinathan, W. Schnelle, R. Cardoso-Gil, H. Rosner, P. Gille und Y. Grin. “Phonon-drag effect in  $\text{FeGa}_3$ ”. *Phys. Rev. B* (eingereicht) (2013).
- [116] B. C. Sales, A. F. May, M. A. McGuire, M. B. Stone, D. J. Singh und D. Mandrus. “Transport, thermal, and magnetic properties of the narrow-gap semiconductor  $\text{CrSb}_2$ ”. *Phys. Rev. B* 86 (2012) 235136.
- [117] A. Benti, S. Johnsen, G. K. H. Madsen, B. B. Iversen und F. Steglich. “Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor  $\text{FeSb}_2$ ”. *Europhys. Lett.* 80 (2007) 17008.
- [118] P. Sun, N. Oeschler, S. Johnsen, B. B. Iversen und F. Steglich. “Narrow band gap and enhanced thermoelectricity in  $\text{FeSb}_2$ ”. *Dalton Trans.* 39 (2009) 1012–1019.
- [119] P. Sun, M. Søndergaard, Y. Sun, S. Johnsen, B. B. Iversen und F. Steglich. “Unchanged thermopower enhancement at the semiconductor-metal transition in correlated  $\text{FeSb}_{2-x}\text{Te}_x$ ”. *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 072105.
- [120] H. Takahashi, R. Okazaki, Y. Yasui und I. Terasaki. “Low-temperature magnetotransport of the narrow-gap semiconductor  $\text{FeSb}_2$ ”. *Phys. Rev. B* 84 (2011) 205215.
- [121] M. Pokharel, H. Zhao, K. Lukas, Z. Ren, C. Opeil und B. Mihaila. “Phonon drag effect in nanocomposite  $\text{FeSb}_2$ ”. *MRS Commun.* 3 (2013) 31–36.
- [122] J. M. Tomczak, K. Haule und G. Kotliar. “Signatures of electronic correlations in iron silicide”. *PNAS* 109 (2012) 3243–3246.
- [123] B. C. Sales, E. C. Jones, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, H. E. Harmon, J. W. Sharp und E. H. Volckmann. “Magnetic, transport, and structural properties of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Si}$ ”. *Phys. Rev. B* 50 (1994) 8207–8213.
- [124] M. A. McGuire u. a. “Phase transitions in  $\text{LaFeAsO}$ : Structural, magnetic, elastic, and transport properties, heat capacity and Moessbauer spectra”. *Phys. Rev. B* 78 (2008) 094517.

- 
- [125] T. Souma, G. Nakamoto und M. Kurisu. “Low temp thermoelectric prop of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  bulk crystals prepared by a gradient freeze method and a spark plasma sintering method”. *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 275.
- [126] B. Büchner, M. Cramm, M. Braden, W. Braunisch, O. Hoffels, W. Schnelle, R. Müller, A. Freimuth, W. Schlabit, G. Heger, D. Khomskii und D. Wohlleben. “Competition between structural and superconducting transition in (LaNd)-Sr-Cu-O”. *Europhys. Lett.* 21 (1993) 953.
- [127] J. H. Wijnngaard, C. Haas und R. A. de Groot. “Ferrimagnetic-antiferromagnetic phase transition in  $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ : Electronic structure and electrical and magnetic properties”. *Phys. Rev. B* 45 (1992) 5395.
- [128] N. Tsujii, H. Yamaoka, M. Matsunami, R. Eguchi, Y. Ishida, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, T. Furubayashi, H. Abe und H. Kitazawa. “Observation of Energy Gap in  $\text{FeGa}_3$ ”. *J. Phys. Soc. Jpn.* 77 (2008) 024705.
- [129] E. Wachtel und J. Maier. “Magnetische Eigenschaften des Systems Gallium-Eisen”. *Z. Metallkde.* 58 (1967) 885–892.
- [130] P. Selwood. *Magnetochemistry*. 2. Auflage. Interscience, New York, 1956.
- [131] H. Lueken. *Magnetochemie - Eine Einführung in Theorie und Anwendung*. 1. Auflage. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999.
- [132] Z. P. Yin und W. E. Pickett. “Evidence for a spin singlet state in the intermetallic semiconductor  $\text{FeGa}_3$ ”. *Phys. Rev. B* 82 (2010) 155202.
- [133] J. M. Osorio-Guillén, Y. D. Larrauri-Pizarro und G. M. Dalpian. “Pressure-induced metal-insulator transition and absence of magnetic order in  $\text{FeGa}_3$  from a first-principles study”. *Phys. Rev. B* 86 (2012) 235202.
- [134] M. Arita, K. Shimada, Y. Utsumi, O. Morimoto, H. Sato, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Hadano und T. Takabatake. “Electronic structure of a narrow-gap semiconductor  $\text{FeGa}_3$  investigated by photoemission and inverse photoemission spectroscopies”. *Phys. Rev. B* 83 (2011) 245116.
- [135] C. Petrovic, J. W. Kim, S. L. Bud’ko, A. I. Goldman, P. C. Canfield, W. Choe und G. J. Miller. “Anisotropy and large magnetoresistance in the narrow-gap semiconductor  $\text{FeSb}_2$ ”. *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155205.
- [136] D. Pollock. “Thermoelectric Phenomena”. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Hrsg. von D. Rowe. 1. Auflage. CRC-Press, Boca Raton, 1995 7–17.

- [137] W. Hoerstel. “Phonon-drag-Effekt”. In: *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*. Hrsg. von M. von Ardenne, G. Musiol und U. Klemradt. 3. Auflage. Harri Deutsch, Frankfurt, 2005 454–456.
- [138] L. Gurevich. “The thermo-electric properties of conductors”. *J. Phys. (USSR)* 10 (1945) 67–67.
- [139] H. P. R. Frederikse. “Thermoelectric Power of Germanium below Room Temperature”. *Phys. Rev.* 92 (1953) 248–252.
- [140] T. H. Geballe und G. W. Hull. “Seebeck Effect in Silicon”. *Phys. Rev.* 98 (1955) 940–947.
- [141] C. Bhandari. “Thermoelectric Transport Theory”. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Hrsg. von D. Rowe. 1. Auflage. CRC-Press, Boca Raton, 1995 27–42.
- [142] M. Wagner-Reetz, R. Cardoso-Gil, Y. Prots, W. Schnelle und Y. Grin. “Thermoelectric properties of single and polycrystalline  $\text{RuGa}_3$ ”. *Sol. Stat. Sci.* 32 (2014) 56–60.
- [143] I. Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances*. 3. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, 1995.

# A. Anhang

## A.1. Abbildungen

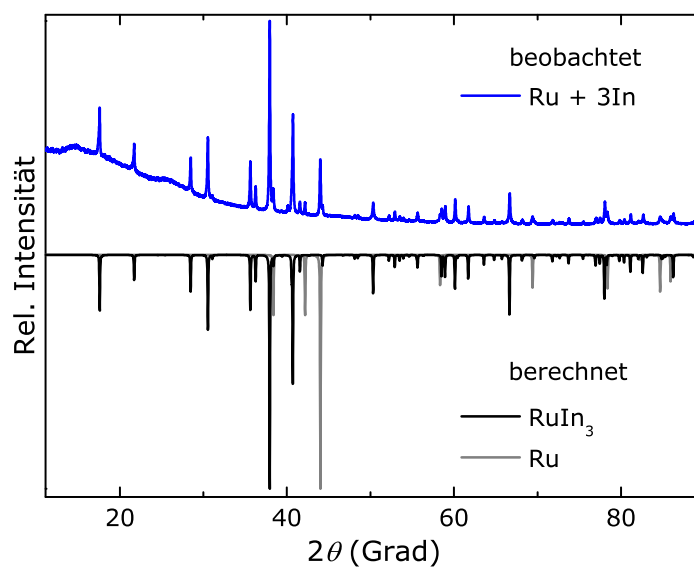


Abbildung A.1.: Röntgenpulverdiffraktogramm von RuIn<sub>3</sub> nach DTA bis 1773 K (oben) mit RuIn<sub>3</sub> als Hauptprodukt und Ru als Nebenphase (unten, Cu K $\alpha_1$ -Strahlung).

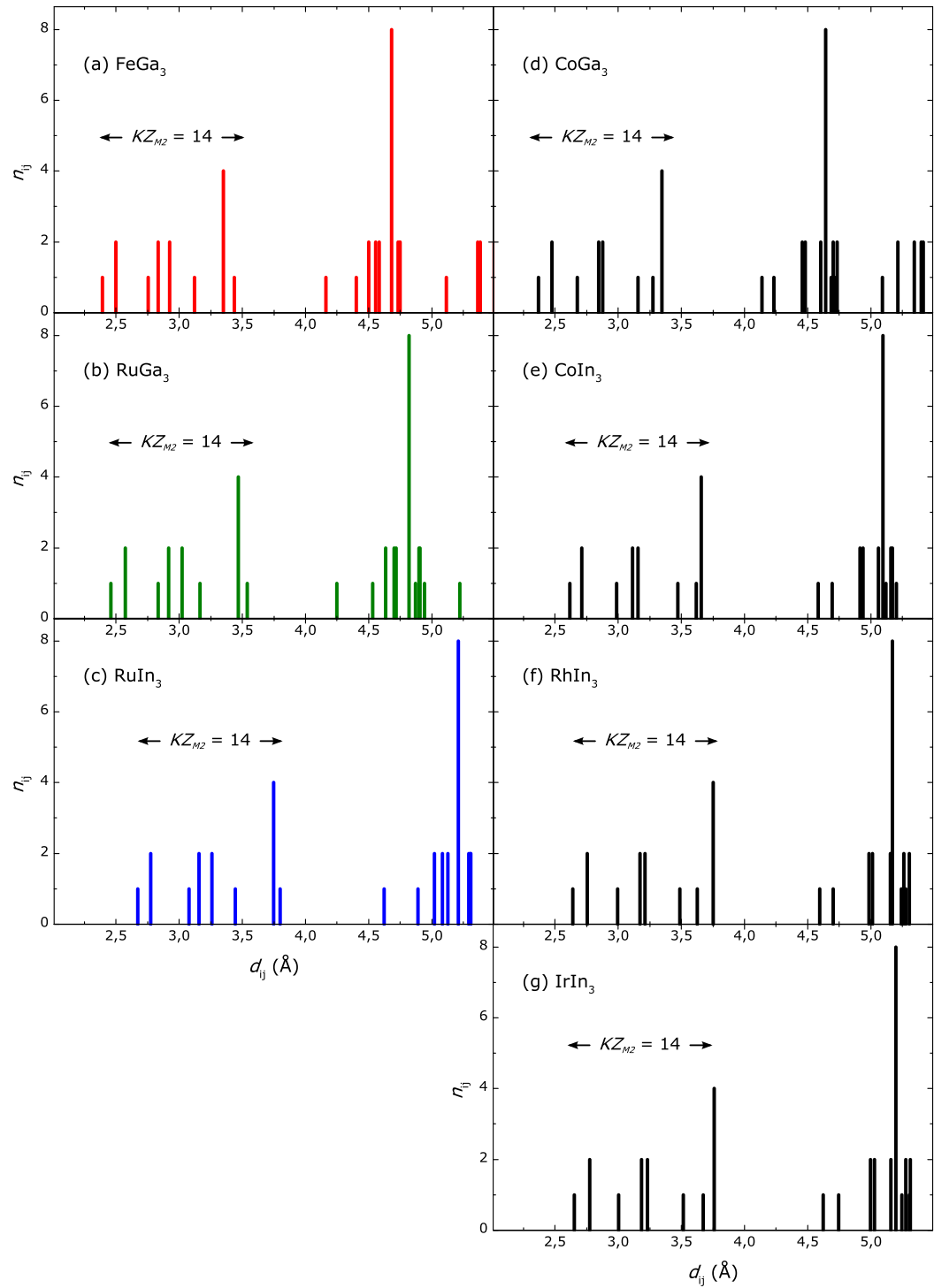


Abbildung A.2.: Auftragung der Abstandshäufigkeiten  $n_{ij}$  gegen die Abstände  $d_{ij}$  für Atome  $M2$  in  $TM_3$ -Verbindungen mit der Zusammensetzung  $T(M1M2_2)$  und Ermittlung der entsprechenden Koordinationszahl  $KZ_{M2}$ . Dabei entspricht  $M1$  der Lage  $4c$  und  $M2$  entspricht der Lage  $8j$  in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$ .



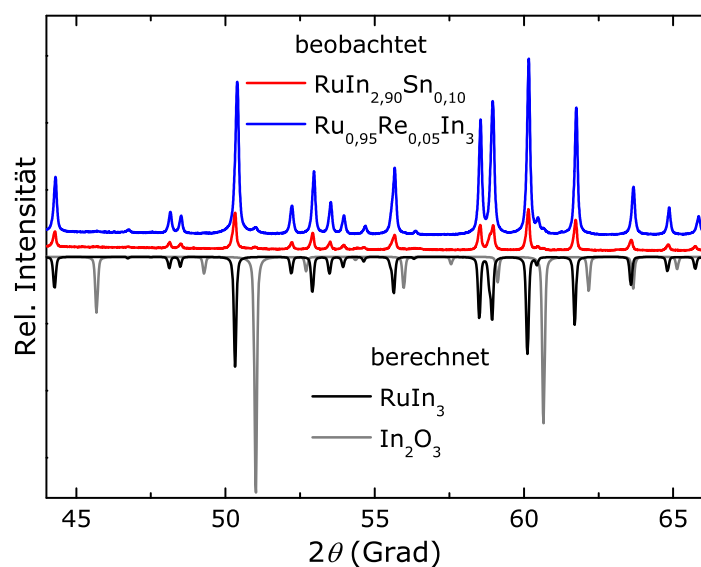


Abbildung A.3.: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{RuIn}_{2,95}\text{Sn}_{0,05}$  und  $\text{RuRe}_{0,05}\text{In}_3$  nach einer Fest-Flüssig-Reaktion (oben) mit der Substitutionsvariante als Hauptprodukt und  $\text{In}_2\text{O}_3$  als Nebenphase (unten, Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung).

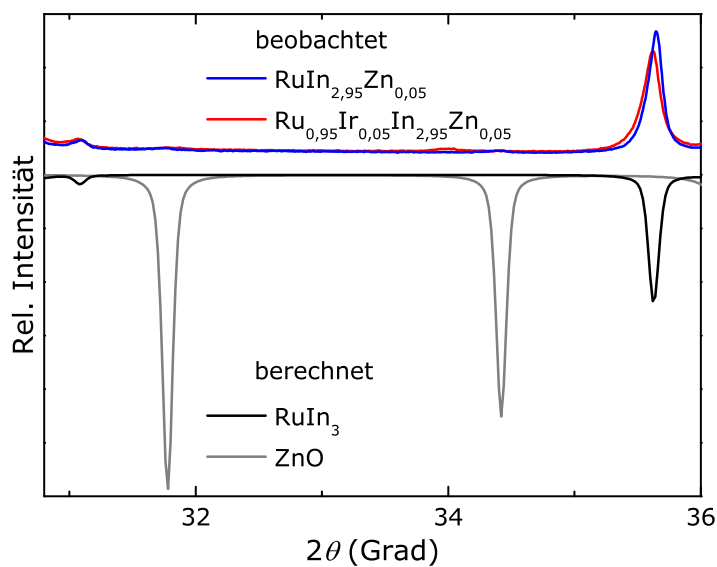


Abbildung A.4.: Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{RuIn}_{2,90}\text{Zn}_{0,10}$  und  $\text{Ru}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{In}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}$  nach einer Fest-Flüssig-Reaktion (oben) mit der Substitutionsvariante als Hauptprodukt und  $\text{ZnO}$  als Nebenphase (unten, Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung).

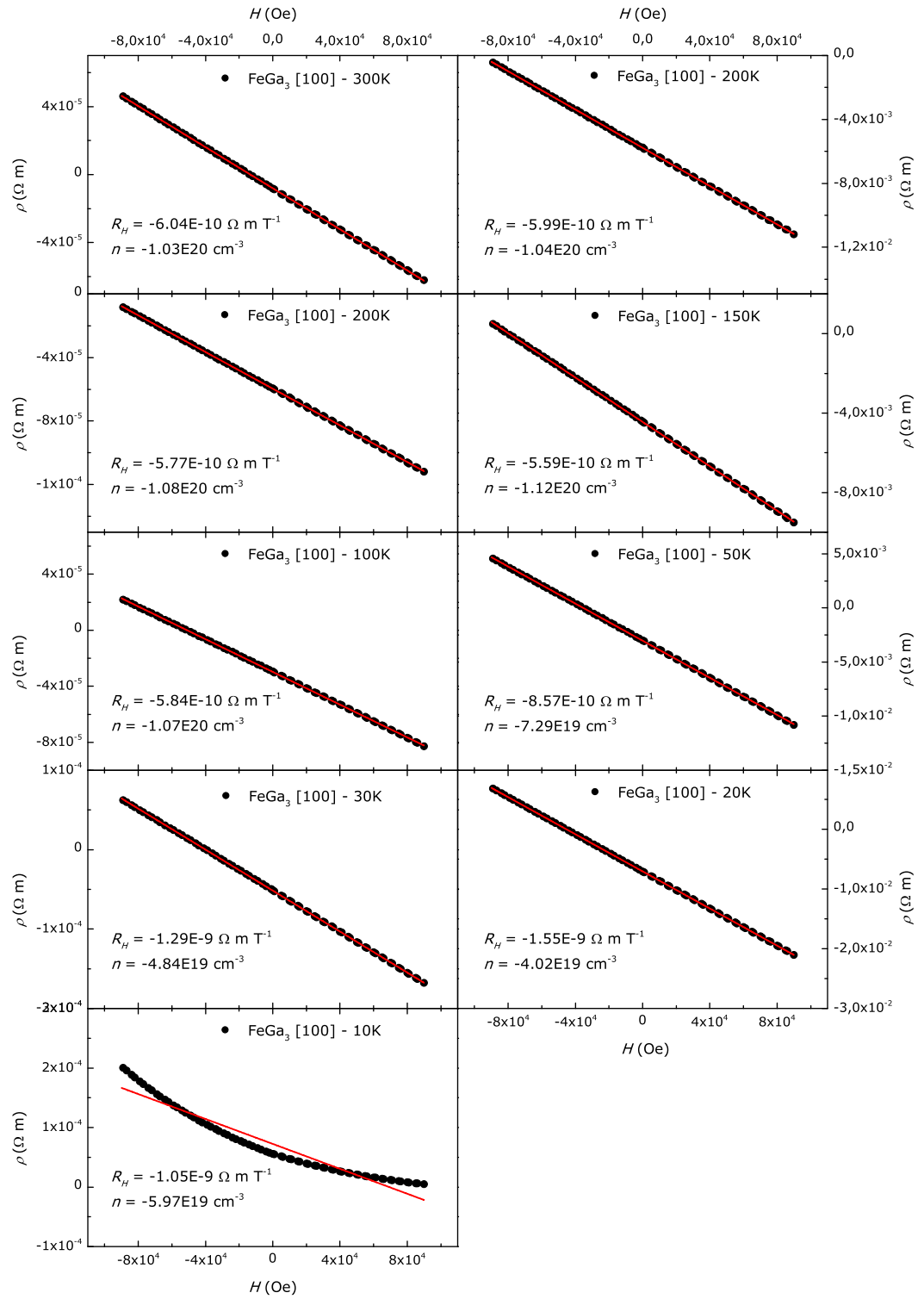


Abbildung A.5.: Hall-Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen, gemessen an FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen (Czochralski, entlang [100]-Richtung).

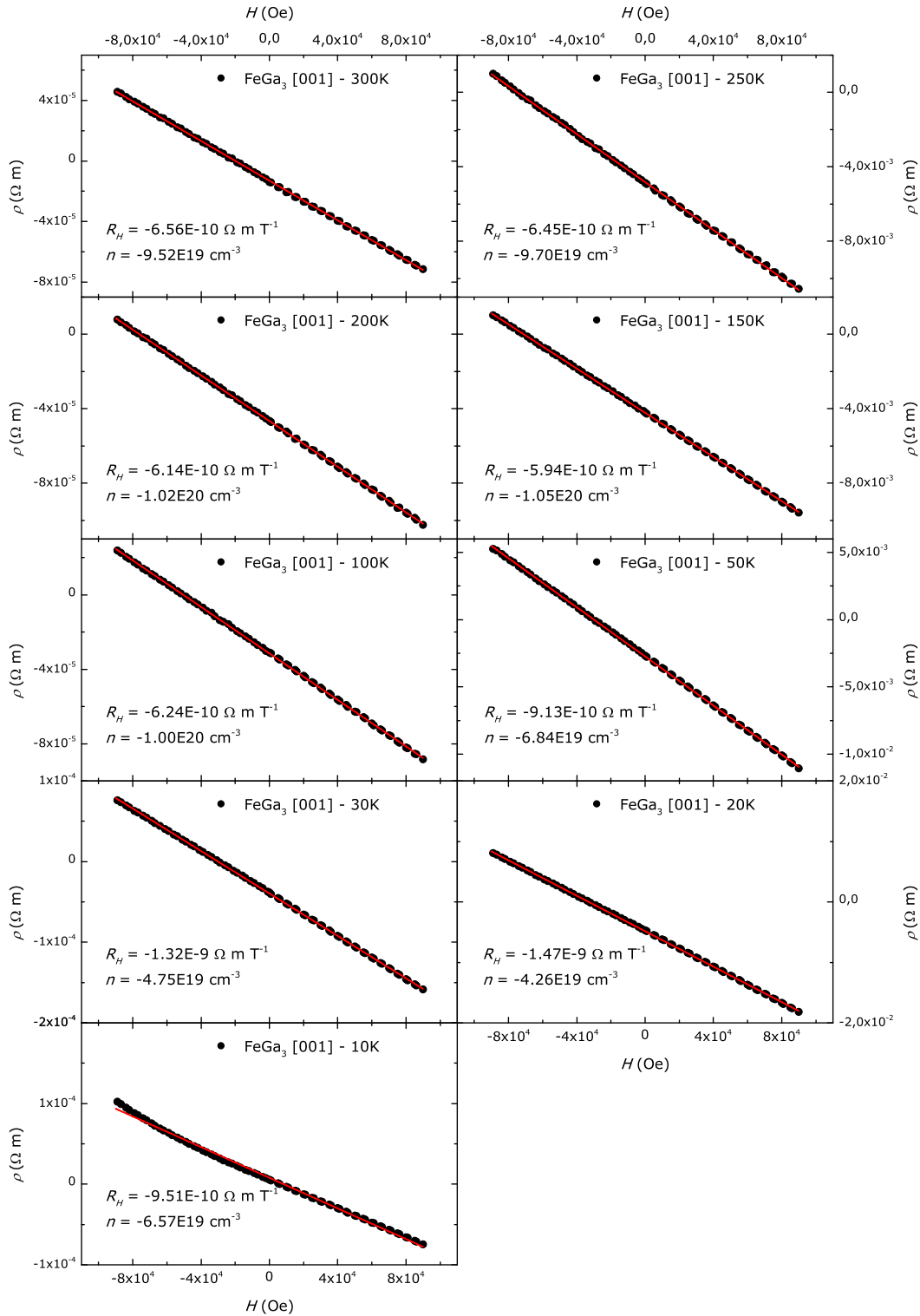


Abbildung A.6.: Hall-Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld für verschiedene Temperaturen, gemessen an FeGa<sub>3</sub>-Einkristallen (Czochralski, entlang [001]-Richtung).

## A.2. Tabellen

Tabelle A.1.: Errechnete Wärmekapazitäten nach Neumann-Kopp mit Daten aus [143].

$T$ (K)	$C_p$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )						
	Fe	Ga	In	Ru	RuIn <sub>3</sub>	RuGa <sub>3</sub>	FeGa <sub>3</sub>
300	25,039	26,635	26,715	24,047	104,192	103,952	104,944
400	27,365	27,244	28,971	24,396	111,309	106,128	109,097
500	29,699	26,775	29,422	24,887	113,153	105,212	110,024
600	32,063	26,624	29,335	25,446	113,451	105,318	111,935
700	34,592	26,624	29,248	26,050	113,794	105,922	114,464
800	37,943	26,568	29,161	26,688	114,171	106,392	117,647
900	43,089	26,568	29,074	27,355	114,577	107,059	122,793
1000	54,434	26,568	29,079	28,049	115,286	107,753	134,138
1100	46,401	26,568	29,079	28,768	116,005	108,472	126,105
1200	34,017	26,568	29,079	29,511	116,748	109,215	113,721
1300	34,852	26,568	29,079	30,277	117,514	109,981	114,556
1400	35,691	26,568	29,079	31,067	118,304	110,771	115,395

Tabelle A.2.: Synthesebedingungen zur Kristallzucht von RuIn<sub>3</sub>.

Ru:In- Verhältnis	Methode	Temperaturprogramm	
		Temperatur (Haltezeit) $\xrightarrow{\text{Rate}}$	Temperatur (Haltezeit)
1:10	In-Fluss	1403 K (24 h) $\xrightarrow{5 \text{ K h}^{-1}}$	873 K $\xrightarrow{100 \text{ K h}^{-1}}$ RT
1:20	In-Fluss	1373 K (24 h) $\xrightarrow{5 \text{ K h}^{-1}}$	773 K $\xrightarrow{100 \text{ K h}^{-1}}$ RT
1:20	In-Fluss*	1403 K $\xrightarrow{5 \text{ K h}^{-1}}$	573 K
1:20	In-Fluss	1403 K $\xrightarrow{5 \text{ K h}^{-1}}$	373 K
1:20	Bridgman*	1423 K (12 h) $\longrightarrow$ 1373 K (100 h) <sup>1</sup>	
1:4	Bridgman	1423 K (12 h) $\longrightarrow$ 1373 K (100 h) <sup>1</sup>	
1:3	Bridgman*	1423 K (12 h) $\longrightarrow$ 1373 K (100 h) <sup>1</sup>	

\* Kristalle dieser Probe werden in Abschnitt 3.2 diskutiert.

<sup>1</sup> Das vollständige Herausfahren der Probe aus der Heißzone des Ofens erfolgte während dieser Haltezeit.

Tabelle A.3.: Synthesebedingungen zur Kristallzucht von FeGa<sub>3</sub>.

Fe:Ga- Verhältnis	Methode	Temperaturprogramm	
		Temperatur (Haltezeit)	$\xrightarrow{\text{Rate}}$ Temperatur (Haltezeit)
1:20	Ga-Fluss <sup>*</sup>	1173 K	$\xrightarrow{5\text{ K h}^{-1}}$ 373 K
1:20	Ga-Fluss	1173 K	$\xrightarrow{4\text{ K h}^{-1}}$ 373 K
1:20	Ga-Fluss	1173 K	$\xrightarrow{2\text{ K h}^{-1}}$ 373 K
1:20	Ga-Fluss	1173 K (24 h)	$\xrightarrow{4\text{ K h}^{-1}}$ 373 K
1:20	Ga-Fluss	1173 K (24 h)	$\xrightarrow{1\text{ K h}^{-1}}$ 973 K $\xrightarrow{60\text{ K h}^{-1}}$ RT
1:3	Ga-Fluss	1173 K (24 h)	$\xrightarrow{1\text{ K h}^{-1}}$ 973 K $\xrightarrow{60\text{ K h}^{-1}}$ RT
1:20	Bridgman	1248 K (72 h)	$\longrightarrow$ RT (7 d) <sup>1</sup>
1:10	Bridgman	1248 K (72 h)	$\longrightarrow$ RT (7 d) <sup>1</sup>
1:100	Bridgman	1248 K (24 h)	$\longrightarrow$ RT (4 d) <sup>1</sup>
1:50	Bridgman	1248 K (24 h)	$\longrightarrow$ RT (2 d) <sup>1</sup>
1:50	Bridgman	1248 K (24 h)	$\longrightarrow$ RT (9 d) <sup>1</sup>

<sup>\*</sup> Kristalle dieser Probe werden in Abschnitt 5.3 diskutiert.

<sup>1</sup> Das vollständige Herausfahren der Probe aus der Heißzone des Ofens erfolgte während dieser Haltezeit.

### A.3. Abkürzungsverzeichnis

DFT	Density Functional Theory ( <i>eng.</i> )
DSC	Differential Scanning Calorimetry ( <i>eng.</i> )
DTA/TG	Differential Thermal Analysis/ Thermogravimetry ( <i>eng.</i> )
EDXS	Energy dispersive X-ray spectroscopy ( <i>eng.</i> )
HT	Hochtemperatur
LDA	Local Density Approximation ( <i>eng.</i> )
LFA	Laser Flash Analysis ( <i>eng.</i> )
LMTO	Linear Muffin Tin Orbital ( <i>eng.</i> )
MPMS	Magnetic property measurement system ( <i>eng.</i> )
n.d.	nicht detektierbar
NWG	Nachweisgrenze
PPMS	Physical property measurement system ( <i>eng.</i> )
RT	Raumtemperatur
SPS	Spark Plasma Sintern
TE	Thermoelektrik/thermoelektrisch
TT	Tieftemperatur
TTO	Tieftemperaturoption
WDXS	Wavelength dispersive X-ray spectroscopy ( <i>eng.</i> )
ZEM-3	( <i>eng.</i> )

## B. Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit

### Publikationen

Wagner, M., Cardoso-Gil, R., Oeschler, N., Rosner, H. & Grin, J.  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$ ,  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Zn}_x$ , and  $\text{Ru}_{1-y}\text{In}_3$  — new thermoelectrics based on the semiconductor  $\text{RuIn}_3$ .  
*J. Mater. Res.* 26 (2011) 1886-1893.

Kasinathan, D., Wagner, M., Koepernik, K., Cardoso-Gil, R., Grin, J. & Rosner, H. Electronic and thermoelectric properties of  $\text{RuIn}_{3-x}\text{A}_x$  ( $\text{A} = \text{Sn}, \text{Zn}$ ).  
*Phys. Rev. B.* 85 (2012) 035207.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R. & Grin J. Substitution solid solutions  $\text{FeGa}_{3-x}\text{E}_x$  and their thermoelectric properties.  
*J. Electron. Mater.* 43 (2014) 1857-1864.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R., Schnelle, W. & Grin, J. Thermoelectric properties of single- and polycrystalline  $\text{RuGa}_3$ .  
*Sol. Stat. Sci.* 32 (2014) 56-60.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R., Schmidt, M. & Grin, J. Influence of oxide impurities on the chemical tuning of the thermoelectric properties of substitution derivatives of  $\text{RuIn}_3$ .  
*J. Sol. Stat. Chem.* 215 (2014) 260-264.

Wagner-Reetz, M., Kasinathan, D., Schnelle, W., Cardoso-Gil, R., Rosner, H., Gille, P. & Grin, J. Phonon drag effect in  $\text{FeGa}_3$ .  
*Phys. Rev. B.* (eingereicht).

### Konferenzbeiträge

Wagner, M., Cardoso-Gil, R., Oeschler, N. & Grin, J.

*European Conference on Thermoelectrics* (Como, Italien) 2010

Vortragstitel:  $\text{RuIn}_{3-x}\text{Sn}_x$  – a series of new intermetallic thermoelectrics.

Wagner, M., Cardoso-Gil, R., Oeschler, N. & Grin, J.

*International Conference on Thermoelectrics* (Traverse City, USA) 2011

Vortragstitel: Defect and substitution variants of  $\text{RuIn}_3$  – novel thermoelectrics.

Wagner, M., Cardoso-Gil, R. & Grin, J.

*European Conference on Thermoelectrics* (Thessaloniki, Griechenland) 2011

Vortragstitel: Preparation routes and thermoelectric properties of  $\text{FeGa}_3$ .

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R., Schnelle, W. & Grin, J.

*International Conference on Thermoelectrics* (Aalborg, Dänemark) 2012

Vortragstitel: Microstructure influences on the thermoelectric properties of  $TM_3$  compounds.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R. & Grin, J.

*Energietransformationen – Die Rolle der Chemie* (Karlsruhe, Deutschland) 2012

Vortragstitel: Chemische Aspekte elektronischer und phononischer Feinabstimmung in thermoelektrischen Materialien.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R. & Grin, J.

*Thermoelectric goes Automotive* (Berlin, Deutschland) 2012

Postertitel: Elektronische und phononische Feinabstimmung in intermetallischen  $TM_3$  Verbindungen.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R. & Grin, J.

*E-MRS Spring Meeting* (Strasbourg, Frankreich) 2013

Vortragstitel: Tuning of the thermoelectric properties of intermetallic phases  $\text{Ru}_{1-x}\text{T}_x\text{In}_3$  ( $T = \text{Re}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) by electron and phonon engineering.

Wagner-Reetz, M., Cardoso-Gil, R. & Grin, J.

*International Conference on Thermoelectrics* (Kobe, Japan) 2013

Vortragstitel: Substitution variants of  $\text{FeGa}_3$  and their thermoelectric properties.

Wagner-Reetz, M., Kasinathan, D., Schnelle, W., Cardoso-Gil, R. Rosner, H. & Grin, J.

*Mitteldeutsches Anorganiker-Nachwuchs-Symposium* (Dresden, Deutschland) 2013

Vortragstitel: Phonon-drag-Effekt in  $\text{FeGa}_3$ .



---

Wagner-Reetz, M., Kasinathan, D., Schnelle, W., Cardoso-Gil, R. Rosner, H. & Grin, J.  
*European Conference on Thermoelectrics* (Noordwijk, Niederlande) 2013

Vortragstitel: Phonon drag effect in FeGa<sub>3</sub>.

Majumdar, M., Wagner-Reetz, M., Khuntia, P., Cardoso-Gil, R., Grin, J. & Baenitz, M.  
*DPG-Frühjahrstagung* (Dresden, Deutschland) 2014

Postertitel: Evolution of ferromagnetic correlations in FeGa<sub>3-x</sub>Ge<sub>x</sub> probed by <sup>69;71</sup>Ga nuclear quadrupolar resonance.

Wagner-Reetz, M., Kasinathan, D., Schnelle, W., Cardoso-Gil, R., Rosner, H., Gille, P.  
& Grin, J.

*DPG-Frühjahrstagung* (Dresden, Deutschland) 2014

Vortragstitel: Phonon drag effect in FeGa<sub>3</sub>.



## C. Danksagung

Bei meinem Doktorvater Prof. Juri Grin bedanke ich mich für die Überlassung eines interessanten Themas, welches ich selbständig nach meinen Vorstellungen bearbeiten konnte. Seine stete Bereitschaft zur Diskussion hat mich angetrieben und motiviert. Besonders dankbar bin ich für die Möglichkeit meine eigenen Ergebnisse auf vielen Konferenzen und Tagungen präsentieren zu können.

Ich bin Dr. Raul Cardoso-Gil zu tiefem Dank verpflichtet. Er hat mich über meine gesamte Zeit am MPI CPfS begleitet, mir viele grundlegende Präparationsmethoden beigebracht und mich geduldig eingearbeitet. Seine stete Bereitschaft zur Interpretation und Diskussion von Ergebnissen hat mir sehr geholfen.

Dr. Ulrich Burkhardt und der Kompetenzgruppe Metallografie danke ich für die Möglichkeit viele Präparationen selbst durchführen zu können und die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse. Dabei hat mir das Geschick von Sylvia Kostmann für die metallografische Präparation vieler Schliffe besonders geholfen. Für die Messungen am REM und Hilfe bei manchen Resultaten bedanke ich mich bei Monika Eckert (WDXS) und Petra Scheppan (EDXS).

Ich danke den Mitarbeitern der Kompetenzgruppe Struktur um Dr. Horst Borrmann, Dr. Yurii Prots, Steffen Hückmann des MPI CPfS für die Messung zahlreicher Röntgenpulverdiffraktogramme.

Für die Messung der physikalischen Eigenschaften und ein offenes Ohr bei Fragen danke ich Dr. Walter Schnelle, Dr. Niels Oeschler und Dr. Iryna Antonyshyn. Für unzählige Messungen bedanke ich mich bei Ralf Koban, der mir viele praktische Tipps gegeben hat.

Dr. Marcus Schmidt, Dr. Stefan Hoffmann und Susann Scharsach danke ich für viele thermische Untersuchungen und die stete Bereitschaft zur Diskussion.

Für die Durchführung der theoretischen Berechnungen danke ich Dr. Helge Rosner und Dr. Deepa Kasinathan, die mir viele grundlegende theoretische Aspekte erläutert hat.

Auf der Suche nach Sauerstoffverunreinigungen half die Kompetenzgruppe Chemische Analyse mit Dr. Gudrun Auffermann, Ulrike Schmidt, Sebastian Schwinger und Anja Völzke.

Bei Prof. Peter Gille möchte ich mich für die fruchtbare Kooperation und Präparation der orientierten FeGa<sub>3</sub>-Einkristalle bedanken.

Ich danke Ina Werner für die rasche Bereitstellung der benötigten Literatur.

In der Hoffnung keinen Kollegen vergessen zu haben, danke ich allen Mitarbeitern des Max-Planck-Instituts für Chemische Physik fester Stoffe für die stets angenehme und produktive Arbeitsatmosphäre.

## D. Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die vorliegende Dissertation wurde unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Juri Grin und Dr. Raul Cardoso-Gil am Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe angefertigt.

Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Fassung vom 23.02.2011 an.

Datum, Unterschrift